HANDBUCH DER WISSENSCHAFTLICHEN UND ANGEWANDTEN PHOTOGRAPHIE

HERAUSGEGEBEN VON

ALFRED HAY

BAND III

PHOTOCHEMIE UND PHOTOGRAPHISCHE CHEMIKALIENKUNDE



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1929

PHOTOCHEMIE UND PHOTOGRAPHISCHE CHEMIKALIENKUNDE

BEARBEITET VON

A. COEHN · G. JUNG · J. DAIMER

MIT 68 ABBILDUNGEN



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1929

(5)

5014

Inhaltsverzeichnis

Seite

Photochemie

Von

A. Coehn, Göttingen und **G. Jung,** Greifswald

Mit 68 Abbildungen

I. Einleitung

Die Aufgabe der Photochemie ist die Untersuchung derjenigen Wechselwirkungen zwischen strahlender Energie und Materie, bei denen die Materie chemische Veränderungen erleidet. Daraus ergibt sich eine Zweiteilung der Photochemie: Es werden sowohl diejenigen Vorgänge betrachtet, bei denen die strahlende Energie chemische Änderungen hervorruft, als auch solche, bei denen durch chemische Änderungen Licht erzeugt wird. Die erste Gruppe bezeichnen wir als photochemische Vorgänge schlechthin (Lichtreaktionen), die zweite Gruppe als Chemilumineszenzvorgänge (Leuchtreaktionen). Dabei verstehen wir unter Licht und strahlender Energie Strahlung aus dem gesamten elektromagnetischen Spektrum. Allerdings sind Strahlungswirkungen von längerer Wellenlänge als der des kürzesten Ultrarot bisher nicht bekannt und die Erzeugung von Strahlung durch chemische Reaktionen ist bisher nur im Gebiete des sichtbaren und ultravioletten Spektrums möglich gewesen.

Die photochemischen Forschungsmethoden unterscheiden sich wesentlich nach dem dabei verfolgten Ziele. Dieses kann ein präparatives sein oder aber darin bestehen, durch eingehende vergleichende Betrachtungen den Mechanismus des speziellen Vorgangs aufzuklären. In der Geschichte der Photochemie ist die präparative Seite die ältere. Eine fast unübersehbare Menge von Beobachtungsmaterial verschiedener Art ist in der früheren Periode zusammengetragen worden. Die Verknüpfung und vergleichende Betrachtung der älteren Untersuchungen ließ wichtige Gesetze und Zusammenhänge erkennen, jedoch mußte der Mechanismus von Licht- und Leuchtreaktionen ungeklärt bleiben, solange man vom elementaren Mechanismus der Lichtabsorption und -emission keine brauchbare Vorstellung entwickelt hatte.

Die moderne, von Rutherford und Bohr begründete Lehre vom Bau der Atome und Moleküle schuf hierin erst Wandel. Es ist nunmehr möglich, an Hand der modernen Vorstellungen das sonst schwer zu überblickende Gebiet von einem Standpunkt aus zu behandeln, wobei wir allerdings von restloser Klärung der Einzelvorgänge fast überall noch weit entfernt sind und bestimmte Wirkungen, z. B. des polarisierten Lichtes oder der stehenden Wellen vorläufig unverständlich bleiben. Immerhin scheinen die Grundlagen der Vorstellungen von Lichtabsorption und -emission experimentell soweit gesichert zu sein, daß der Versuch gerechtfertigt ist, eine solche Betrachtung durchzuführen. Dies ist um so mehr der Fall, als diese Vorstellungen nicht nur manche Vorgänge quantitativ zu beschreiben gestatten, sondern auch Licht- und Leuchtreaktionen

vorhersehen ließen, die bisher unbekannt waren. So ziehen beide Untersuchungsmethoden, sowohl die chemisch-praparative, als auch die auf die Aufklarung des Mechanismus des speziellen Vorgangs gerichtete, gleicherweise Nutzen aus der Bohrschen Theorie.

II. Grundgesetze und Arbeitsmethoden der Photochemie

A. Das Grotthus-Drapersche Grundgesetz der Photochemie

Schon fruhzeitig hat man erkannt, daß die Verminderung der Intensitat des Lichtes beim Durchgang durch Materie im Zusammenhang steht mit der durch das Licht hervorgebrachten chemischen Wirkung. Grotthus[1] hat wohl als erster diesen Zusammenhang erkannt. Unabhängig von ihm kam spater Draper[2] zu einer klaren Formulierung des hier bestehenden Gesetzes, das man das Grundgesetz der Photochemie nennt. Sein Inhalt läßt sich so ausdrücken: Damit chemische Änderungen unter dem Einflusse der Bestrahlung überhaupt stattfinden können, ist es notwendig, daß Licht absorbiert wird. Nun ist aber die Bedingung, daß Licht absorbiert wird, zwar notwendig, damit chemische Änderungen eintreten, aber offensichtlich nicht hinreichend. Es gibt eine große Zahl von Stoffen, die zwar Licht absorbieren, also „farbig" sind, aber trotzdem im Lichte chemisch nicht verändert werden. Das Grotthus-Drapersche Gesetz macht daher eine zwar sehr wichtige, aber doch rein qualitative Aussage, und es erhebt sich die Frage, wie die Große der Lichtabsorption mit der photochemischen Empfindlichkeit in den verschiedenen Spektralgebieten zusammenhangt. Um diese Frage zu entscheiden, muß man ein Maß fur die Lichtschwachung, d. h. die Absorption in den verschiedenen Spektralgebieten einfuhren. Das geschieht durch das Lambertsche Gesetz. Es falle einfarbiges Licht von der Intensitat J_0 in ein homogenes Medium ein und es sei die Intensitat beim Austritt aus der d cm dicken Schicht J, dann ist nach dem Lambertschen Absorptionsgesetz

$$\frac{J}{J_0} = e^{-a \cdot d}. \tag{1}$$

Dabei ist e die Basis der naturlichen Logarithmen und a ein Koeffizient, der fur das durchstrahlte Medium und die Farbe des Lichtes charakteristisch ist. Man nennt a den Absorptionskoeffizienten. Durch Umformung erhalt man

$$\log \frac{J_0}{J} = a . d . \log_{10} e = E . d. \tag{2}$$

E nennt man den Extinktionskoeffizienten, seine anschauliche Bedeutung erkennt man, wenn man sich $E = a \log e$ für die Schichtdicke $d = 1$ (cm oder mm) gemessen denkt, dann ist $\frac{1}{E}$ die Dicke derjenigen Schicht (in cm oder mm), welche das einfallende Licht auf $^1/_{10}$ seiner Intensitat schwacht. Fur Gase und Losungen kann man in vielen Fällen das von Beer erweiterte Lambertsche Gesetz anwenden. Ist c die Konzentration eines Stoffes, etwa ausgedruckt in Mol oder Millimol geloster Substanz pro Liter, so ist nach dem Beerschen Gesetz der Absorptionskoeffizient a des Stoffes proportional seiner Konzentration c, also

$$a = k \cdot c, \tag{3}$$

d. h.

$$\frac{J}{J_0} = e^{-k \cdot c \cdot d} = 10^{-K \cdot c \cdot d}, \tag{4}$$

[1] Gilberts Annalen 61, 50, 1817.
[2] Phil. Mag. [3], 19, 195, 1841; ebenda [3], 26, 470, 1845.

wenn man $k \cdot \log_{10} e = K$ setzt. K nennt man den molekularen oder prozentualen Extinktionskoeffizienten. Bei der Anwendung der LAMBERT-BEERschen Formel muß man aber beachten, daß in manchen Fällen die BEERsche Annahme (3), daß der Absorptionskoeffizient der Konzentration c proportional ist, nicht zutrifft. Wenn in einem absorbierenden System solche verschiedenartige Stoffe von den Konzentrationen $c_1, c_2, c_3 \ldots$, mit den Extinktionskoeffizienten K_1, $K_2, K_3 \ldots$ vorhanden sind, die sich gegenseitig nicht optisch beeinflussen, so ist

$$\log \frac{J_0}{J} = (K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2 + \ldots)\, d \tag{5}$$

oder in Worten: Der Absorptionskoeffizient des gesamten Systems ist gleich der Summe der Absorptionskoeffizienten der das System zusammensetzenden Bestandteile. Die Anwendbarkeit der Formel (5) muß aber ebenso wie die der Formel (4) in jedem speziellen Falle besonders geprüft werden.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Darstellungen des Absorptionsgesetzes. In der Tabelle 1 sind die betreffenden Formeln und die für die darin vorkommenden Größen gebräuchlichen Bezeichnungen zusammengestellt. Leider ist die Benutzung der Ausdrücke Extinktions- und Absorptionskoeffizient oder -index in der Literatur nicht einheitlich. Inhaltlich sind die verschiedenen Darstellungen des Absorptionsgesetzes natürlich vollständig gleichwertig.

Tabelle 1. Darstellungen des Absorptionsgesetzes

Es bedeuten: c die Konzentration, d die Schichtdicke, λ die Wellenlänge des Lichtes (gemessen in denselben Einheiten wie d).

$\frac{J}{J_0}$	Bezeichnung
$e^{-a.d}$	a = Absorptionskoeffizient
$10^{-E.d}$	E = Extinktionskoeffizient (auch mit ε bezeichnet)
$10^{-K.c.d}$	K = molekularer oder prozentualer Extinktionskoeffizient
$e^{-\frac{4\pi\varkappa d}{\lambda}}$	$\varkappa$ = Absorptionsindex
β^d	β = Transmissionskoeffizient

Tabelle 2 enthält die aus den Definitionsgleichungen der Tabelle 1 sich ergebenden Beziehungen zwischen a, E, K, $\varkappa$ und β.

Tabelle 2. Beziehungen zwischen den Größen a, E, K, $\varkappa$, β

	a	E	K	$\varkappa$	β
$a =$	a	$2{,}3026 . E$	$2{,}3026 . K . c$	$12{,}5664 . \frac{\varkappa}{\lambda}$	$-2{,}3026 . \log\beta$
$E =$	$0{,}4343 . a$	E	$K . c$	$5{,}4575 . \frac{\varkappa}{\lambda}$	$-\log\beta$
$K =$	$0{,}4343 . \frac{a}{c}$	$\frac{E}{c}$	K	$5{,}4575\ \frac{\varkappa}{c . \lambda}$	$-\frac{\log\beta}{c}$
$\varkappa =$	$0{,}07958\ a . \lambda$	$0{,}18323 . E\lambda$	$0{,}18323\, K c \lambda$	$\varkappa$	$-0{,}18323\lambda \log\beta$
$\beta =$	$10^{-0{,}4343\, a}$	10^{-E}	$10^{-K c}$	$10^{-5{,}4575\frac{\varkappa}{\lambda}}$	β

Das LAMBERTsche Absorptionsgesetz gibt den zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen der Intensitat J_0 des in ein Medium eindringenden Lichtes und der Intensität J desselben Lichtes nach dem Durchlaufen einer bestimmten Schichtdicke wieder. Das Verhaltnis $\frac{J_0}{J}$ ist aber wegen der Reflexion des Lichtes an den Wänden des Troges, in dem sich das absorbierende Medium befindet (oder bei festen absorbierenden Medien wegen der Reflexion an den Grenzflachen), vom Verhältnis $\frac{\text{auffallende Intensität}}{\text{durchgelassene Intensität}} = \frac{J_a}{J_0}$ verschieden. Nach den FRESNELschen Formeln kann man die Differenz zwischen auffallendem und eindringendem Licht aus dem Einfallswinkel und den Brechungsindizes berechnen. Fallen Strahlen der Intensitat J_a aus einem Medium mit dem Brechungsindex n_a auf die Oberflache eines zweiten Mediums mit dem Brechungsindex n_m unter dem Einfallswinkel ϑ auf, so werden sie teils reflektiert, teils treten sie unter den Brechungswinkel φ in das zweite Medium ein. Der Bruchteil des reflektierten Lichtes ist dann nach FRESNEL

$$\frac{J_r}{J_a} = \frac{1}{2}\left(\frac{\operatorname{tg}^2(\vartheta-\varphi)}{\operatorname{tg}^2(\vartheta+\varphi)} + \frac{\sin^2(\vartheta-\varphi)}{\sin^2(\vartheta+\varphi)}\right),$$

wenn mit J_r die Intensitat des reflektierten Lichtes bezeichnet wird. φ ergibt sich aus dem SNELLIUSschen Brechungsgesetz

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta} = \frac{n_a}{n_m}.$$

In das zweite Medium dringt dann der Rest der Strahlungsintensität, also $J_a - J_r = J_0$ ein. Praktisch liegt gewöhnlich der Fall vor, daß die Lichtstrahlen senkrecht auffallen (z. B. auf die planparallelen Flachen von Absorptionsgefaßen); dann vereinfacht sich die allgemeine FRESNELsche Formel zu

$$\frac{J_r}{J_a} = \left(\frac{\frac{n_m}{n_a} - 1}{\frac{n_m}{n_a} + 1}\right)^2.$$

Daraus folgt für die in das zweite Medium eindringende Strahlung

$$J_0 = J_a - J_r = J_a\left(1 - \left(\frac{\frac{n_m}{n_a} - 1}{\frac{n_m}{n_a} + 1}\right)^2\right).$$

Die Reflexionsverluste müssen streng genommen fur jeden Übergang des Lichtes aus einem in ein anderes Medium berechnet werden, sie fallen aber nur dann ins Gewicht, wenn n_m und n_a wesentlich verschieden sind Fur den Übergang Luft ($n_a = 1$) $\longrightarrow$ Glas ($n_m \sim 1{,}5$) ist z. B. bei senkrechtem Einfall das Verhaltnis $\frac{J_r}{J_a} = \frac{1}{25}$, in das Glas treten also nur $^{24}/_{25}$ der auffallenden Intensitat ein. Der Reflexionsverlust beim Übergang Medium 1 $\longrightarrow$ Medium 2 und senkrechtem Einfall ist derselbe wie beim Übergang Medium 2 $\longrightarrow$ Medium 1.

B. Das Lichtmengengesetz von van 't Hoff

BUNSEN und ROSCOE[1] leiteten aus ihren Untersuchungen am Chlorknallgas die Regel ab, daß fur den photochemischen Umsatz das Produkt aus Beleuchtungsintensitat J und Zeitdauer t der Belichtung maßgebend ist. Der photochemische

[1] Pogg. Ann. 117, 536 (1862).

Effekt soll also derselbe sein, wenn man t_1 sec lang die Beleuchtungsintensität J_1 oder t_2 sec die Intensität J_2 anwendet, wenn nur

$$J_1 \cdot t_1 = J_2 \cdot t_2$$

ist. Bei der Chlorwasserstoffbildung aus reinen Ausgangsgasen ist dieses Gesetz wenigstens in den Anfangsstadien der Reaktion gut erfüllt, wie viele spätere Beobachtungen zeigten. Jedoch wurden bei anderen Reaktionen erhebliche Abweichungen beobachtet. Diese können verschiedene Ursachen haben.

Ist die Absorption des Systems stark und verschwindet der lichtabsorbierende Bestandteil während der Reaktion in merklicher Menge, so muß bei gleichbleibender Beleuchtungsintensität die Absorption abnehmen, aber gerade auf die absorbierte Lichtmenge kommt es nach dem GROTTHUS-DRAPERschen Gesetz an. Man muß daher den Umsatz nicht wie BUNSEN und ROSCOE mit der auffallenden, sondern mit der absorbierten Lichtmenge vergleichen. Diese Folgerung zog zuerst VAN 'T HOFF,[1] der die Vermutung aussprach, daß die gesamte während der Bestrahlung absorbierte Lichtmenge den chemischen Umsatz bestimmt. Dieses VAN 'T HOFFsche Lichtmengengesetz ist in einer weit größeren Anzahl von Fällen gültig als das BUNSEN-ROSCOEsche Gesetz. So konnte z. B. festgestellt werden, daß für das Ausbleichen dünner Farbstoff-Kollodiumhäutchen[2] das VAN 'T HOFFsche Gesetz streng gilt, während wegen des Verschwindens des lichtabsorbierenden Farbstoffes bei der Reaktion das BUNSEN und ROSCOEsche Gesetz nicht richtig sein kann. Aber auch das VAN 'T HOFFsche Gesetz gilt nicht bei allen photochemischen Reaktionen. Die Abweichungen wurden erst verständlich, als man erkannt hatte, daß in einem absorbierenden Stoffe nicht, wie man nach der klassischen Theorie annehmen konnte, alle Moleküle am Absorptionsvorgang gleichmäßig beteiligt sind, sondern nur einzelne ausgezeichnete. Die Anzahl dieser wenigen vom Licht während einer gewissen Bestrahlungszeit „beanspruchten" Moleküle ist zwar der absorbierten Lichtmenge proportional, aber es hängt ganz von dem Mechanismus der Reaktion ab, ob dies auch für den beobachteten chemischen Umsatz gilt (s. Kap IV, Abschn C) So ist die photochemische Bromwasserstoffbildung proportional $\sqrt{\text{abs Lichtintens}}$ und die Kohlensäureassimilation in der Pflanze hängt in komplizierterer Weise von der Lichtintensität ab.[3] Die auffallendste Abweichung vom VAN 'T HOFFschen Gesetz ergab die Untersuchung der Schwärzung der photographischen Platte (Abb. 1). Nach SCHWARZSCHILD ist die Schwärzung proportional $J \cdot t^p$, wobei p eine Konstante ist, die sowohl vom Plattenmaterial, als auch von der benutzten Lichtfarbe abhängt[4] (p ist stets kleiner als 1) Nach dem SCHWARZSCHILDschen Gesetz ist also die Größe des chemischen Umsatzes davon abhängig, wie schnell die Lichtenergie zugeführt wird, und zwar in dem Sinne, daß eine Lichtenergie um so wirksamer ist, nicht — wie man erwarten sollte — je langsamer, sondern je rascher sie zugeführt wird Hier, wie bei der photochemischen Bromwasserstoffbildung und vielen anderen Reaktionen, ist die Ursache der Abweichung vom VAN 'T HOFFschen Gesetz in dem

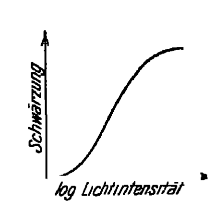


Abb. 1. Schwärzungskurve der photographischen Platte

[1] Sitz Ber Akad Wiss Berlin 1904, S 805.

[2] LAZAREFF, Ann d Phys 24, 661 (1907), 37, 812 (1911); ZS. f phys Chem 120, 58 (1926).

[3] Siehe zum Beispiel O WARBURG und NEGELEIN, ZS f. phys Chem 102, 235 (1922), 106, 191 (1923)

[4] P KOCH, Ann. d Phys. (4) 30, 841 (1909).

Mechanismus der Reaktion zu suchen. An den Vorgang der Lichtabsorption knüpfen vom Licht unabhängige Folgereaktionen an, deren jede einzelne eine gewisse Zeit gebraucht. Bei der Bromwasserstoffbildung insbesondere ist die Abweichung vom Lichtmengengesetz leicht verständlich. Nimmt man an, daß das Brommolekül durch das Licht gespalten wird,

$$Br_2 + \text{Licht} \longrightarrow Br + Br,$$

und daß diese Bromatome nicht nur einzeln reagieren, sondern sich auch unter Umständen wieder zu einem Brommolekül vereinigen können, so ist die Anzahl der durch das Licht gebildeten Atome $+\frac{\Delta [Br]}{\Delta t}$ proportional der in der Zeit Δt absorbierten Lichtenergie J_{abs}, andererseits ist die Anzahl der durch Zusammentreten zum Molekül nach der Gleichung

$$Br + Br \longrightarrow Br_2$$

in der Zeit Δt verschwindenden Br-Atome gleich $-\frac{\Delta [Br]}{\Delta t} = k_1 . [Br]^2$. Im stationären Zustand, wenn die Bildungsgeschwindigkeit der Bromatome gleich der Anzahl der in der Zeit Δt verschwindenden Atome, also $+\frac{\Delta [Br]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [Br]}{\Delta t}$ ist,[1] ergibt sich daraus die dann vorhandene und für die chemische Reaktion maßgebende Anzahl der Bromatome[2]

$$[Br] = k_2 . \sqrt{J_{abs}}.$$

Auf ähnlichem Wege lassen sich andere Abweichungen vom Lichtmengengesetz erklären, eine widerspruchsfreie Deutung des SCHWARZSCHILDschen Gesetzes ist aber bisher noch nicht gelungen.[3]

C. Arbeitsmethoden der Photochemie

1. Lichtquellen. Ultrarotes Gebiet. Im ultraroten Gebiete benutzt man ausgeblendete Bezirke intensiver kontinuierlicher Spektra, etwa das des Kohlelichtbogens, des AUER-Lichtes, der NERNST-Lampe usw. Die gesamte Strahlungsemission dieser „Temperaturstrahler" ist einer gewissen, für jeden Körper charakteristischen Potenz seiner absoluten Temperatur proportional. Für den absolut schwarzen Körper ist die Gesamtstrahlung S nach STEFAN und BOLTZMANN der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional:

$$S = \sigma . T^4 \; (\sigma = 5{,}76 \times 10^{-12} \pm 0{,}07 \text{ Watt cm}^{-2} \text{ grad}^{-2}).$$

Die Wellenlängen λ_{max} größter Intensität der Emissionsspektren sind ebenfalls durch die Temperatur bedingt und zwar gilt für den absolut schwarzen Körper das WIENsche Verschiebungsgesetz

$$\lambda_{max} . T = 0{,}287 \text{ cm grad},$$

woraus man λ in Zentimetern errechnen kann, wenn man für T die absolute Temperatur einsetzt. Um auch für nichtschwarze Körper von der Temperatur T die Werte für λ_{max} zu finden, gibt man diejenige Temperatur T^* an, die der schwarze

[1] Diese Bedingung ist sicher erfüllt, sonst würde ja die Atomkonzentration und damit der Druck im Reaktionsgefäß bei fortgesetzter Belichtung von Bromdampf ständig steigen, was nicht beobachtet wird.

[2] [] bezeichnet wie üblich die Konzentration eines Stoffes.

[3] Es sei aber bemerkt, daß für die Wirkung sehr kurzwelligen Lichtes auf die photographische Platte nicht das Gesetz von SCHWARZSCHILD, sondern das von BUNSEN-ROSCOE gilt: für Röntgenstrahlen ist die Wirkung nicht proportional $J . t^p$, sondern proportional $J \; t$. Vergleiche jedoch die Arbeit von BOUWERS, ZS. f. Phys. 14, 374 (1923).

Korper haben mußte, wenn er Strahlung derselben Intensität aussenden würde. T^* ist die schwarze Temperatur. Die Energieverteilung auf die einzelnen Wellenlangen des von einem Temperaturstrahler emittierten Spektrums ist aus der PLANCKschen Strahlungsformel berechenbar Der schwarze Korper von der Temperatur T^0 emittiert den Wellenlängebereich λ bis $\lambda + d\lambda$ mit der Energie $E\,d\lambda$, wobei

$$E_{\lambda, T} = c_1 . \lambda^{-5} . \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)^{-1}.$$

(Fur hohe Temperaturen und kurze Wellenlangen erhalt man daraus das WIENsche Strahlungsgesetz $E_{\lambda T} = c_1 . \lambda^{-5} . e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$) Die Konstanten haben die Werte $c_1 = 0{,}88 . 10^{-12}$ cal cm²/sec und $c_2 = 1{,}43$, wenn λ in Zentimetern gemessen wird.

Die Wellenlangen λ_{max} großter Intensitat einiger Strahler betragen nach LUMMER und PRINGSHEIM[1] beim Kohlebogen (schw. Temperatur 3750⁰ abs.) 0,7 μ, beim AUER-Licht (schw. Temp. 2200⁰ abs.) 1,2 μ. Die Energieverteilungskurven des NERNST-Stift- und AUER-Lichtspektrums zeigen außer der durch die Temperatur bedingten Verteilung noch selektive Maxima So emittiert ein 200-Volt-NERNST-Brenner im Ultrarot bei einer Belastung von 19 Watt eine Bande, deren Maximum bei 1,45 μ liegt und die sich bei einer Erhohung der Belastung auf 102,5 Watt bis 1,32 μ verschiebt Im langwelligen Ultrarot liegt ein selektives Maximum bei etwa 5,5 μ[2] Als weitere Strahlungsquelle kommt außer dem Lichtbogen der Alkalien und Erdalkalien und der Heliumlampe, die hauptsachlich die Linien λ = 587,58, 728,18, 1083,04, 2058,2 $\mu\mu$ emittiert, noch die Quecksilberquarzlampe in Betracht, die im kurzwelligen Ultrarot die Linie λ = 970 $\mu\mu$ aussendet Die genannten Wellenlangen des Heliums und Quecksilbers eignen sich uberdies als Eichwellenlangen.[3]

2. Lichtquellen mit kontinuierlichem sichtbarem Spektrum. Fur photochemische Zwecke ungleich wichtiger sind Strahlungsquellen fur das sichtbare und ultraviolette Licht.[4] Unter den sichtbares Licht aussendenden kontinuierlichen Strahlern steht der Kohlelichtbogen mit einem Strahlungsmaximum bei λ = 720 $\mu\mu$ an erster Stelle Sind die Kohlen einer Gleichstromlampe senkrecht ubereinander so angeordnet, daß die positive oben steht, so liegt das Maximum der Lichtintensitat etwa 60 bis 65⁰ nach unten gegen die Horizontalebene geneigt Wahrend bei den Reinkohlebogenlampen der Lichtbogen selbst kaum an der Lichtabgabe beteiligt ist (nur 5% der Gesamtstrahlung; 85% ruhren von der positiven, 10% von der negativen Kohle her), spielen bei Verwendung von Effektkohlen (Flammenbogenlampen) im Lichtbogen verdampfende und stark leuchtende Metallsalzdampfe eine wichtige Rolle Die Lichtverteilung ist hier so, daß auf den Bogen selbst 25%, auf die positive Kohle 45% und auf die negative 30% der gesamten sichtbaren Strahlung kommen.

Der eigentliche Bogen emittiert ein diskontinuierliches Spektrum Das kontinuierliche Spektrum des positiven Kraters reicht bis ins ultraviolette Gebiet, wird aber hier sehr schwach Vermittelst Einschnuren der positiven Saule des Lichtbogens durch ein mit Wasser uberstromtes Metalldiaphragma und Belastung der eingeschnurten Stelle mit Stromdichten von mehr als 100 Amp /mm² konnten GERDIEN und LOTZ[5] eine kontinuierliche Emission des Lichtbogens

[1] Verhandl d Dtsch Phys Ges. 1, 230 (1899) und 3, 36 (1901)
[2] W. W. COBLENTZ, Public. of the Carnegie Inst Washington 1908, S. 81 bis 87
[3] F. PASCHEN, Ann. d Phys (4) 41, 670 (1913).
[4] L. BLOCH, Lichttechnik, Berlin 1921.
[5] ZS. f. techn Physik 4, 157 (1923)

erhalten, die diejenige des positiven Kraters der Reinkohlebogenlampe um das Zwei- bis Fünffache übertraf. Außerdem traten im emittierten Licht die Wasserstofflinien $H_\alpha = 656$, $H_\beta = 486$, $H_\gamma = 434\ \mu\mu$ in Flächenhelligkeiten auf, die zwanzig- bis fünfzigmal so groß waren als die des positiven Kraters der Reinkohlebogenlampe.

Abb. 2. Wolframbogenlampe für Gleichstrom

Brennt ein Reinkohlebogen in Luft, so ist die Helligkeit des positiven Kraters fast unabhängig von der Stromdichte von der Größe 180 HK/mm². Verwendet man Effektkohlen, so kann man, wie GEHLHOFF[1] zeigte, durch hohe Strombelastung auf über 1000 HK/mm² kommen.

Als Strahlungsquelle mit sichtbarem, kontinuierlichem Spektrum eignen sich die Wolframbogenlampen,[2] vor allem dann, wenn man eine punktförmige Lichtquelle großer Flächenhelligkeit wünscht. Die Lampen bestehen im wesentlichen aus einer mit einem indifferenten Gas gefüllten Glaskugel, in deren Innerem ein Lichtbogen zwischen Wolframelektroden brennt. Durch die Erhitzung werden die Wolframelektroden zur Lichtausstrahlung gebracht. Die spektrale Energieverteilung unterscheidet sich demnach nicht von derjenigen der Wolframdrahtlampen derselben Temperatur, die in Tabelle 3 angegeben ist.

Es werden Lampen für Gleichstrom und für Wechselstrom gebaut. Die neuesten Gleichstromlampen (Abb. 2) (mit Stickstoffüllung) haben als Anode eine Wolframhalbkugel (nur bei dem kleinsten Typ eine Kugel), die beim Einschalten federnd an der Kathode liegt. Bei Stromdurchgang erwärmt sich ein im Anodenstiel eingesetzter Bimetall-Streifen. Dadurch hebt sich die Anode von der Kathode ab und zieht einen Lichtbogen. Die Flächenhelligkeit der Anode (der eigentlichen Lichtquelle) beträgt etwa 15 HK pro mm². Es gibt Lampen für Gleichspannungen von 100 Volt aufwärts und Stromstärken von 2 Amp., 4 Amp. und 7,5 Amp. mit Kerzenstärken von 150, 300 bzw. 1000 HK. Zu jeder Lampe gehört ein entsprechender Vorschaltwiderstand, der mit ihr in Serie geschaltet wird.[3] Die Klemmenspannung beträgt 55 Volt, die Lebensdauer etwa 400 Stunden. Auf richtige Polung ist zu achten.

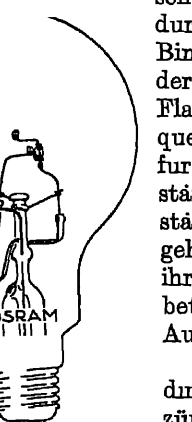


Abb. 3. Wolframbogenlampe für Wechselstrom

Die Wechselstromlampe (Abb. 3) wird neuerdings, wie die Gleichstromlampe, mit Berührungszündung gebaut. Sie enthält zwei Hauptelektroden, die beide als Lichtquelle dienen können, und eine Hilfselektrode, gegen die im Ruhezustand eine der beiden Hauptelektroden unter Federdruck liegt. Nach dem Einschalten erwärmt sich, wie bei der Gleichstromlampe, ein Bimetallstreifen, der die Hauptelektrode von der Hilfselektrode abzieht, der sich dadurch bildende Lichtbogen springt dann auf die andere Hauptelektrode über.

[1] ZS. f. techn. Physik 1, 47 (1920), 4, 138 (1923).

[2] Licht und Lampe, 1923, H. 26, S. 1. Die Lampen werden von der OSRAM-Gesellschaft hergestellt.

[3] Passende Konstantanwiderstände, die in einer mit Wasserstoff gefüllten Glühlampenglocke eingeschlossen sind, werden von der OSRAM-Gesellschaft geliefert.

Derartige Lampen werden für Stromstärken von 2 Amp., 4 Amp. und 7,5 Amp. mit den Kerzenstärken 100 HK, 200 HK und 450 HK hergestellt.

Unter den Glühlampen sind am gebräuchlichsten die Wolframvakuum- und Wolframgasfüllungslampe. Die Kohlefadenlampe, die fast kaum mehr Verwendung findet, brennt mit rötlichgelbem Licht, entsprechend einer schwarzen Temperatur von rund 1760 bis 1790° bei einem Wattverbrauch von 3,5 bis 4 W/HK. Die Lichtausbeute im sichtbaren Gebiet ist bei der Wolframvakuumlampe (Osram, Wotan, AEG-Metalldrahtlampe und Siriuslampe, letztere mit Einkristalldraht) wesentlich größer. Die Fadentemperatur (schw. Temp.) ist 1910 bis 1970°, der spezifische Verbrauch zirka 1,0 W/HK. Bei den Osramlampen ist der Metalldraht auf der Mantelfläche eines Zylinders ziemlich gleichmäßig verteilt, und die hierdurch bedingte räumliche Lichtverteilung ist ungefähr so, daß in horizontaler Richtung etwa drei- bis viermal soviel Licht ausgestrahlt wird wie in vertikaler. Bei einem anderen Typ, bei dem ein spiralig aufgewickelter Leuchtdraht glüht, ist das bei normalen Lampen in der Horizontalebene vorhandene Maximum zugunsten der Lichtstärke in der Achsenrichtung verringert. Die höchsten, mittelst Glühlampen erreichten Lichtstärken im sichtbaren Gebiet erhält man mit den Wolframgasfüllungslampen, bei denen ein Wolframfaden in einer Atmosphäre indifferenter Gase (Ar und N_2) glüht. Die dadurch verminderte Neigung des Drahtes zum Zerstäuben erlaubt eine Temperatursteigerung auf 2500° C, während der spezifische Verbrauch dieser Lampen bei Lichtstärken von 18 bis 2500 HK auf 1,39 bis 0,58 W/HK sinkt. Die großen erreichbaren Lichtstärken machen die gasgefüllten Lampen (Nitra-, Azo-, Osram-Azola-, Halbwattlampen) für photochemische Zwecke besonders geeignet. Über die Energieverteilung im Gebiete der sichtbaren Strahlung für verschiedene kontinuierliche Strahler vgl. Tabelle 3. Für alle Lichtquellen ist der Wert bei 0,59 μ gleich 100 gesetzt.

Tabelle 3

Relative Energieverteilung im Gebiete der sichtbaren Strahlung für verschiedene Lichtquellen nach Hyde, Ives, Cady und Luckiesh (M. Luckiesh, Color and its applications 1915, S. 21)

Wellenlänge in μ	Lichtquelle: Schwarzer Körper bei 5000° abs. (Mittagssonne)	Zerstreutes Tageslicht (blauer Himmel)	Hefner-Lampe	Kohlefadenglühlampe bei 2,8 W/Hk	Acetylenlampe	Wolframdrahtlampe bei 1,13 W/HK	Gasgefüllte Wolframlampe bei 0,45 W/HK	Offener Gleichstromlichtbogen	Auer-Glühstrumpf
0,41	72	177	1,9	4	5,5	—	16,5	—	—
0,43	79	185	3,5	7	9,6	—	22,5	21,8	—
0,45	84,3	187	6	12	15	16,7	30	29	17,5
0,47	91	180	10,5	18	21,9	23,5	38	37	26,4
0,49	92,5	162	16,3	25,5	30,3	32,7	47	45,4	38,3
0,51	96	146	25,5	34,5	40	42,6	56,5	55	51
0,53	98	132	37,5	47	52	54,9	67	65,5	64
0,55	99	120	53,2	62	66,5	68,6	78	76	78
0,57	100	108	71,5	79	82	83,4	88	88	90
0,59	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0,61	100	93	130	123	118	117	117	113,5	107
0,63	98,5	87	168	148	139	136	121,5	127	111
0,65	97,1	82	210	176	160	157	131	142	114
0,67	95,5	77	260	204	182	179	140	156	119
0,69	93,5	72,5	320	234	205	202	147,5	170	120

Über die Änderung von Fadentemperatur, Kerzenstarke und spezifischem Verbrauch bei Änderung der Belastung einer Wolframvakuumlampe (ungefahre Fadentemperatur 2000°) gibt die Tabelle 4 Auskunft.

Tabelle 4

Abhängigkeit der Fadentemperatur, der Kerzenstarke, des spezifischen Verbrauchs und der Lebensdauer einer Wolframvakuumlampe von der Belastung

Ein Prozent Erhöhung der	bewirkt Änderung in Prozent			
	der Fadentemperatur	der Kerzenstärke	des spezif. Verbrauchs	der Lebensdauer
Voltzahl	+ 0,34	+ 3,6	+ 2,1	— 14
Ampèrezahl	+ 0,55	+ 5,9	+ 3,3	— 22
Wattzahl	+ 0,21	+ 2,2	+ 1,3	— 8

3. Lichtquellen mit kontinuierlichem ultraviolettem Spektrum. Eine bedeutend weiter ins Ultraviolett reichende Strahlung als die der oben beschriebenen Glühlampen erhalt man mit der von Gehlhoff[1] konstruierten Tantalbandlampe. Sie ist besonders zu Absorptionsmessungen im Ultraviolett geeignet — neben den spater zu besprechenden Quarzquecksilberlampen und den Metallfunken — und besitzt vor diesen den Vorzug konstanter Lichtintensität.[2] Die Tantalbandlampe besteht aus einer Glaskugel von etwa 10 cm Durchmesser mit einem Tantalband als Gluhkorper. Der Nachteil der niedrigeren Temperatur gegenuber der Wolframspiraldrahtlampe wird durch die großere strahlende Oberflache kompensiert, außerdem hat die Bandform den Vorteil der guten Abbildungsmoglichkeit auf den Spalt des Spektrographen. Um der Gefahr des Zerstaubens zu entgehen, wird die Lampe mit Stickstoff oder Argon gefullt. Die Kugel hat einen Tubus, auf den eine etwa 2 mm starke Quarzplatte aufgekittet ist. Ohne allzulange Expositionszeit erhalt man im Spektrographen das Ultraviolett bis 220 $\mu\mu$. Fur besondere Zwecke kann man als Fenster eine Quarzlinse wahlen, in deren einfacher oder doppelter Brennweite der Leuchtkorper steht. Die Konstanz der Lampe ist nach kurzer Alterung ausgezeichnet, die Lebensdauer naturlich von der Belastung abhangig Die Energie kann je nach den Abmessungen des Glühkorpers ziemlich betrachtlich gesteigert werden. Für gewohnliche Absorptionsmessungen genugt ein Tantalband von 2 bis 3 mm Breite und 25 mm Lange; der Stromverbrauch betragt dann je nach der Belastung bis 20 Amp. bei 6 bis 8 Volt.

Ein fur Absorptionsmessungen brauchbares kontinuierliches, ultraviolettes Spektrum erhält man auch, wenn man einen kondensierten Al-Funken unter Wasser uberspringen laßt. V. Henri[3] betrieb einen Funkeninduktor mit 110 Volt, 10 Amp und 120 Unterbrechungen pro Sekunde. Die Schaltung geht aus Abb 4 hervor C_1 und C_2 sind zwei Kondensatoren von je $^1/_{100}$ Mikrofarad, E eine variable Funkenstrecke, S eine Selbstinduktion aus etwa 20 Windungen von 10 cm Durchmesser aus dickem Kupferdraht, a und b sind die 3 bis 4 mm dicken Aluminiumelektroden, die in eine Kuvette mit fließendem, destilliertem Wasser tauchen, die vorn ein Quarzfenster hat Der Funke ist sehr kraftig und nach 2 bis 3 Minuten Expositionszeit wurde im Spektro-

[1] ZS. f. techn. Physik 1, 224 (1920)

[2] Zu beziehen von der Optischen Anstalt C P Goerz, A. G , Abt Scheinwerferbau, in Leutzsch bei Leipzig.

[3] Etudes de Photochimie, Paris 1919, S 9 und Phys. Z. S. 14, 516 (1913).

meter schon ein kontinuierliches Spektrum bis 210 $\mu\mu$ erhalten. Mit längerer Belichtungszeit gelang es, Absorptionsspektren bis 193,5 $\mu\mu$ zu photographieren

F. SCHMIDT[1] benutzte eine Aluminiumfunkenstrecke unter Wasser, die aus Abb. 5 ersichtlich ist. In einem würfelförmigen Messinggefäß von 7 cm Kantenlänge und 0,2 cm Wandstärke waren rechts und links zwei kreisförmige Öffnungen von 1,5 cm Radius gelassen. In jede derselben konnte ein in einer Messinghülse festsitzender Hartgummiklotz eingeschraubt werden. Der Hartgummiklotz war durchbohrt und mit einer eingeschraubten Messingröhre versehen, die im Innern wiederum ein Schraubengewinde enthielt, in das die Aluminiumelektrode von 0,6 cm Durchmesser eingeschraubt werden konnte Eine auf die äußere Messinghülse des seitlichen Ansatzes aufgeschraubte Kappe verhinderte ein Rutschen des Hartgummiklotzes nach außen. Die Funkenlänge betrug 2 bis 3 mm maximal. Das Funkengefäß hatte vorn und hinten je eine Öffnung, die vordere war durch eine gummigedichtete Quarzplatte, die hintere durch eine Glasplatte verschlossen Letztere diente zur Beobachtung der Funkenstrecke und der Trübung des Wassers, das oben durch ein Messingrohr ein- und unten ausströmte Eine hinter die Wasserfunkenstrecke geschaltete Luftfunkenstrecke war für die Regelmäßigkeit des Überganges des Wasserfunkens unbedingt erforderlich Die Entladung im Wasser konnte ohne Unterbrechung bis zu zehn Minuten Dauer unterhalten werden

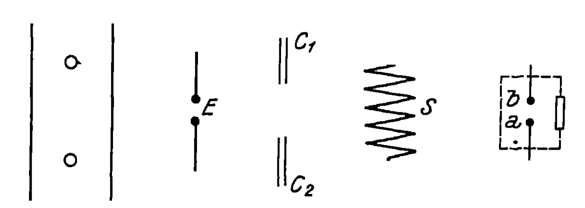


Abb 4. Unterwasserfunken nach V. HENRI. C_1 und C_2 Kondensatoren von je $^1/_{100}$ Mikrofarad, E variable Funkenstrecke, S Selbstinduktion aus 20 Windungen dicken Kupferdrahts, Windungsdurchmesser 10 cm, a und b in destilliertes, fließendes Wasser tauchende 3 bis 4 mm dicke Al-Elektroden

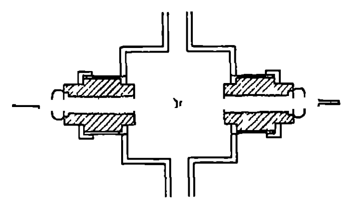


Abb 5 Unterwasserfunkenstrecke nach F SCHMIDT

Z BAY und W. STEINER[2] beschrieben ein Wasserstoffentladungsrohr, das für Absorptionsversuche im Ultraviolett geeignet ist. Bei Dauerbelastung bis zu 500mA liefert dieses Rohr das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, das sich mit relativ großer Intensität weit ins SCHUMANN-Gebiet hinein erstreckt Nach E GEHRCKE und E. LAU[3] ist das Gebiet zwischen 330 und 195 $\mu\mu$ frei von irgendwelchen Strukturen Eine einfache Ausführungsform zeigt Abb. 6 Den mittleren Teil des Rohres bildet ein innen versilbertes Porzellanrohr p, das mit Hilfe von Aluminiumdiaphragmen d in der Mitte des äußeren Glasrohres

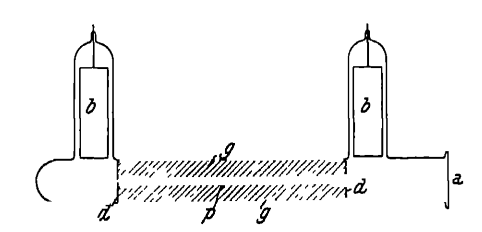


Abb 6 Wasserstoffentladungsrohr zur Erzeugung eines kontinuierlichen ultravioletten Spektrums b, b Aluminiumhohlelektroden, d, d Aluminiumdiaphragmen, p innen versilbertes Porzellanrohr, g Glaswolle, a Quarzfenster

[1] Ann d Phys (4) 63, 272 (1920)
[2] ZS f Phys 45, 337 (1927)
[3] Ann d. Phys 76, 673 (1925)

befestigt ist. Die aus Aluminiumblech gefertigten Elektroden *b* sind Hohlzylinder, die zur Einschmelzstelle hin geschlossen sind. Um die Entladungen außerhalb des Porzellanrohres zu beseitigen, wurde der Zwischenraum zwischen Glas und Porzellanrohr mit Glaswolle *g* ausgefullt. Die dadurch entstehenden Raumladungen verhindern vollkommen Entladungen im Zwischenraum. Das Rohr von etwa 50 mm Durchmesser war aus gewohnlichem Glas. Das Porzellanrohr hatte einen inneren Durchmesser von 8 mm und eine Lange von 56 cm. Die Strahlung tritt aus dem Porzellanrohr langs der Achse durch ein bei *a* aufgekittetes Quarzfenster heraus. Bei dauernder Belastung mit 500 mA (bei dieser Belastung ist ein tagelanger Betrieb moglich) kommt das Porzellanrohr

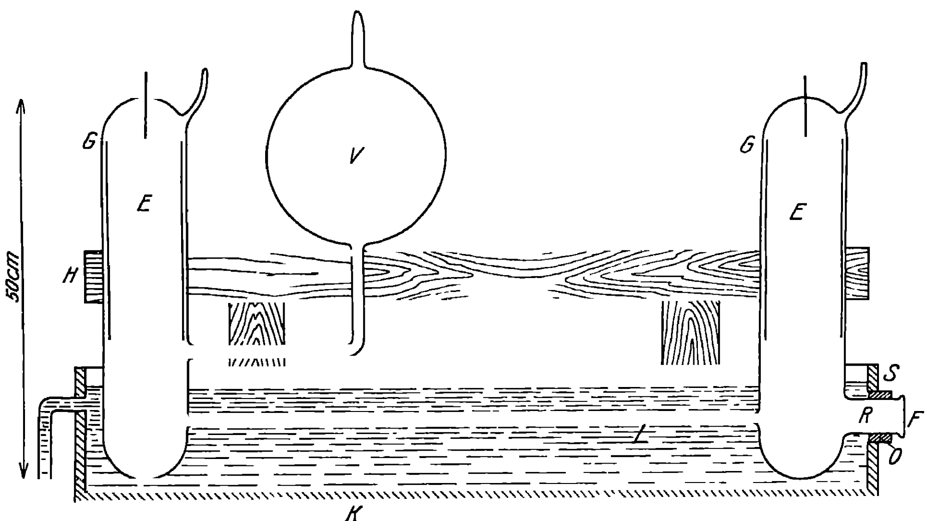


Abb. 7. Wasserstoffentladungsrohr zur Erzeugung eines kontinuierlichen ultravioletten Spektrums *E*, *E* Aluminiumhohlelektroden, *V* Wasserstoffvorratsgefäß, *F* Quarzfenster, *L* innen versilbertes Glasrohr

zur Rotglut, während das außere Glasrohr nur maßig erwarmt wird. Wegen der Erwärmung des Rohres muß das aufgekittete Quarzfenster vom Ende des Leuchtrohres etwa 15 cm entfernt sein.

Eine andere Konstruktion (Abb. 7) mit Wasserkuhlung vermeidet diesen Nachteil. Bei ihr kann die Quarzabschlußplatte *F* sehr dicht an das Ende des innen versilberten, 60 cm langen Leuchtrohres *L* von 5 mm lichter Weite herangebracht werden. Dadurch wird das austretende Lichtbundel an einer Stelle entnommen, wo es noch wenig divergiert, was besonders bei langen Absorptionswegen wichtig ist. An das eigentliche Entladungsrohr sind die beiden Elektrodengefaße *G* von etwa 50 mm Durchmesser angesetzt. Die Elektroden sind Hohlzylinder aus Aluminiumblech, die zur Einschmelzstelle hin geschlossen sind. Ihr Abstand von der Glaswand betragt hochstens 1 mm. Das eine Elektrodengefaß ist mit einer etwa 5 Liter fassenden Vorratskugel *V* verbunden. Das Rohr *R* fur die austretende Strahlung hat einen Durchmesser von 3 cm und ist 5 cm lang. Der ganze Apparat wird mit Schellen an einer horizontalen Holzleiste *H* befestigt und in einen mit Zinkblech ausgekleideten Holzkasten *K* eingefuhrt, der an einer Vorderwand eine mit einem kurzen Zinkrohr versehene Offnung *O* zur Durchfuhrung des Fensters *F* besitzt. Das Rohr *R* ist im Zinkrohr des Kastens durch einen Kork *S*, der mit Picein gedichtet ist, befestigt. Durch den Kasten stromt wahrend des Betriebes standig Wasser.

Das Rohr wird mit Wasserstoff von 1 bis 2 mm Hg-Druck durch Zuführungsrohre an den Elektrodengefäßen gefüllt und dann abgeschmolzen. Es ist bei genügender vorhergehender Reinigung viele hundert Stunden betriebsfähig. Am schnellsten läßt sich die Reinigung durch Entladungen in langsam strömenden Wasserstoff bei höheren Strombelastungen erreichen. Die anfangs im Spektrum des Rohres stark auftretenden CO- und OH-Banden verschwinden nach wenigen Tagen völlig. Die Hg-Linien sind nur schwer zum Verschwinden zu bringen. Man kann sie aber gut als Eichlinien benutzen. Der Betrieb der Röhre erfolgt

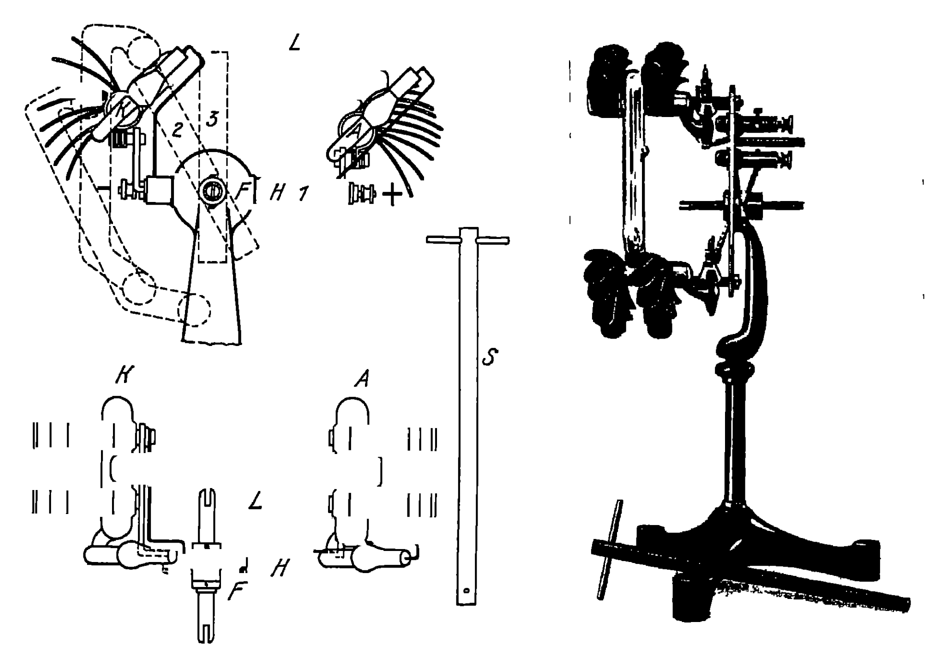


Abb 8 Quarzquecksilberlampe für horizontale und vertikale Brennlage *A* Anode, *K* Kathode, *S* Schlüssel zum Kippen der Lampe beim Zünden, *L* Leuchtrohr

Abb. 9. Quarzquecksilberlampe für horizontale und vertikale Brennlage Gleichstromlampe

mit Wechselstrom, der durch einen 3 KW-Transformator von 110 auf 5000 Volt transformiert wird. Die am Rohre liegende Spannung variiert je nach dem Druck zwischen 1500 und 3000 Volt.

4. Quecksilberbogenlampen. Genügt die Strahlungsenergie der Tantalbandlampe im Sichtbaren, um hier auch bei spektraler Zerlegung photochemische Vorgänge zu ermöglichen, so ist ihre ultraviolette Strahlungsenergie zu diesem Zweck nicht groß genug Hier bedient man sich in den meisten Fällen des Quecksilberlichtbogens, der sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Spektrum eine Reihe sehr intensiver Linien aussendet, vor allem 254, 313, 366, 405, 407, 436, 546, 577, 579 $\mu\mu$ Quecksilberlampen sind in den verschiedensten Ausführungsformen im Handel Je nachdem sie das Ultraviolett bis etwa 200, 300 oder 320 $\mu\mu$ emittieren sollen, werden sie aus Quarzglas, Uviolglas oder gewöhnlichem Glas hergestellt

Von der Firma W C HERAEUS (Hanau) werden Quecksilberlampen aus Quarzglas in den verschiedensten Größen gebaut Abb 8 und 9 zeigen eine solche Lampe für 220 Volt und 3,5 Amp. Das Anodengefäß *A* ist mit dem Kathodenraum *K* durch das Leuchtrohr *L* verbunden Anoden- und Kathodengefäß sind

verschieden groß und ungleich geformt; dadurch ist erreicht, daß die Wärmeabgabe nach außen ungefähr im Verhältnis der entwickelten Wärmemengen steht (die an beiden Elektroden verschieden sind), so daß an der Anode etwa dieselbe Verdampfung stattfindet wie an der Kathode. Das richtige Größenverhältnis läßt sich nicht genau herstellen; deshalb ist das Kathodengefäß nach dem Rohr L hin zunehmend verengt. Dadurch wird erreicht, daß die an der

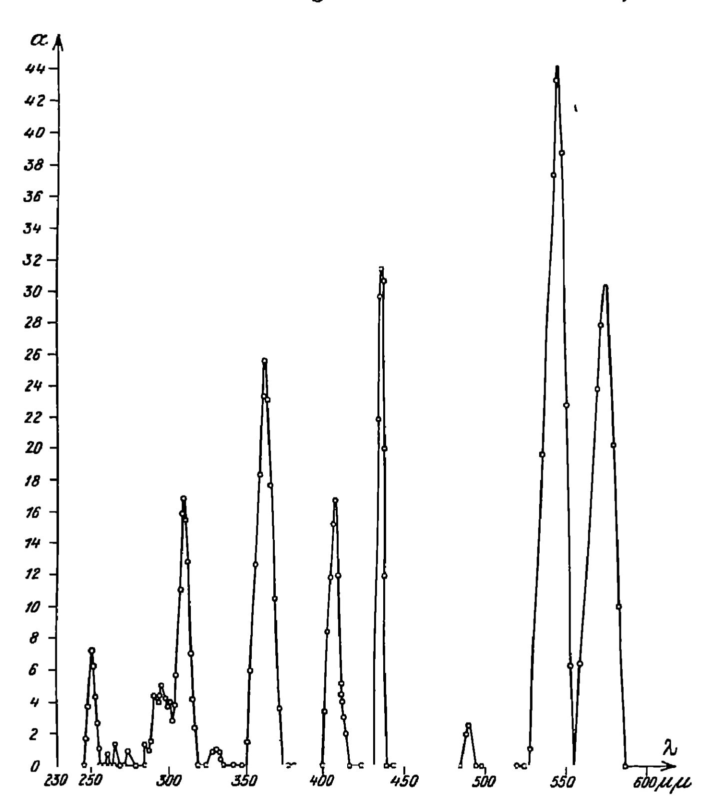


Abb 10 Relative Energieverteilung der Strahlung einer Quarzquecksilberlampe. Als Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die relativen Energien eingetragen

kleinen, in der Verengung des Gefäßes gelegenen Quecksilberoberfläche entwickelte Wärme durch Mischung des heißen Quecksilbers mit dem kalten in K um so schneller und vollständiger abgeführt wird, je größer die Oberfläche des Quecksilbers im verengten Teil des Gefäßes ist, d. h. je näher diese dem weiten Teil des Kathodengefäßes liegt Je besser die Kühlung der Elektroden, um so größer ist die Stromstärke der Lampe. Durch metallische Kühlkörper, die die Elektrodengefäße umgeben, werden daher kleinere Lampen zur Aufnahme größerer Energiemengen fähig. Durch einen starken, gegen die Polgefäße gesteigerten Luftstrom kann man die Stromstärke noch weiter steigern Die Lampe ist auf einem Gestell befestigt Die Zündung erfolgt so, daß man mit Hilfe des Schlüssels S den Hebel H aus der Lage 1 in die Lage 2 bringt Hierbei fließt ein zusammenhängender Faden von A nach K. Beim Zerreißen dieses Fadens entsteht ein Lichtbogen und man bringt alsdann die Lampe wieder in die horizontale Lage 1 oder auch in die vertikale 3. Die Feder F dient zur Fixierung des drehbaren Teiles

Das Quarzrohr L muß vor jedem Gebrauch mit einem mit Alkohol befeuchteten Tuche gereinigt werden, da sonst die auf dem Rohre befindlichen Staubteile, Fingerabdrucke usw. in das Rohr einbrennen und die Durchsichtigkeit beeinträchtigen. Beim Zünden schaltet man — bei 220 Volt Netzspannung — etwa 28 Ohm Widerstand vor. Nach Bildung des Lichtbogens beträgt dann die Elektrodenspannung etwa 25 Volt, die Stromstärke 7 Amp. Überläßt man die Lampe sich selbst, so steigt mit der allmählichen Erwärmung des Quecksilbers infolge der Dampfdrucksteigerung die Spannung auf etwa 60 Volt, die Stromstärke sinkt auf etwa 3,5 Amp. Will man die Lampe bei niedrigerem Dampfdruck benutzen, so muß man nach der Zündung mehr Widerstand vorschalten. Will man zu höherem Dampfdruck gehen, so schaltet man allmählich Widerstand aus.

LADENBURG[1] untersuchte die relative Energieverteilung einer Quarzquecksilber-Gleichstromlampe mit der Thermosäule. Das Ergebnis ist in Abb. 10 wiedergegeben, indem als Ordinate die Skalenteile des Galvanometerausschlages, als Abszisse die Wellenlängen aufgetragen sind. Wenn solche zahlenmäßigen Angaben auch nur relativen Wert haben, so geben sie doch einen ungefähren Überblick über die Energieverhältnisse im Spektrum der Lampe. Die Energie der beiden noch im Roten liegenden Linien bei $\lambda = 615\,\mu\mu$ und $695\,\mu\mu$ war zu gering, um noch nachgewiesen zu werden. Die im Ultrarot liegende Linie $\lambda = 970\,\mu\mu$ gab einen Ausschlag von 15 Skalenteilen. Die bei dieser Untersuchung benutzte Klemmenspannung betrug 85 Volt, die Belastung 170 Watt.

FABRY und BUISSON[2] maßen die Intensitäten der einzelnen Linien bei einer Quarzlampe von HERAEUS mit 6 cm langem Rohre, 27 Volt Klemmenspannung, 3,5 Amp. Stromstärke. Die Totalstrahlung (einschließlich Ultrarot) betrug 60 Einheiten. Die Intensitätsverteilung in derselben (willkürlichen) Einheit in einer Richtung senkrecht zur Rohrachse war

im Rot	0,13
$\lambda = 577$ und $579\,\mu\mu$	0,49
$546\,\mu\mu$	1,00
$436\,\mu\mu$	0,88
$405\,\mu\mu$	0,64
Gruppe $366\,\mu\mu$	0,41
„ $313\,\mu\mu$	0,79
„ $254\,\mu\mu$ . .	0,32,

also eine andere, als sie LADENBURG fand. In 1 m Entfernung betrug die Strahlung der Linie $546\,\mu\mu$ in absolutem Maß für die angegebene Richtung $0{,}583 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm² (Totalstrahlung also $35 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm²). Nach KUCH und RETSCHINSKY[3] lassen sich die Quecksilberlinien in drei Gruppen teilen, von denen die Gruppe 546, 436, 405 $\mu\mu$ mit steigender Belastung nur schwach an Intensität zunimmt. Viel größer ist die Energiezunahme der Linien 492, 568 $\mu\mu$, am stärksten aber bei der Gruppe 691, 628, 579, 496, 435, 408 $\mu\mu$. Die Linie 253,6 $\mu\mu$ wird schon in dünnen Quecksilberdampfschichten absorbiert. Um sie in möglichster Intensität zu erhalten, muß man die Anode — z. B. durch starken Luftstrom — kühlen.

Auch für Wechselstrom werden Quarzquecksilberlampen gebaut. Abb. 11 zeigt eine solche Quarzlampe, die 550 Watt verbraucht. Sie kann nicht direkt an ein Wechselstromnetz angeschlossen werden, sondern nur unter Zwischen-

[1] Phys. ZS. 5, 525 (1904).
[2] Compt. rend. 152, 1838 (1911).
[3] Ann. d. Phys. 20, 536 (1906).

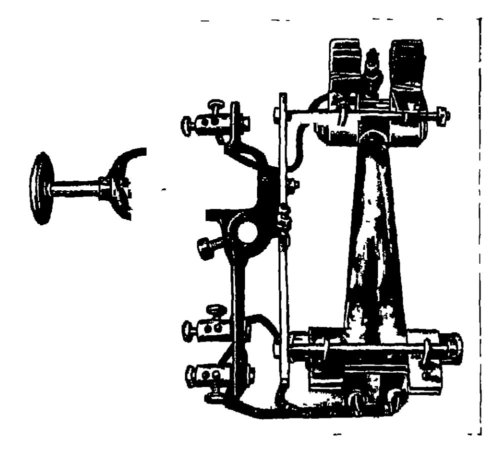


Abb 11. Quarzquecksilberlampe für Wechselstrom. Das Leuchtrohr ist gegabelt, die Lampe hat zwei Anodengefäße

schalten eines besonders konstruierten Transformators, einer Drosselspule und eines festen oder regulierbaren Widerstandes. Auch hier geschieht die Zündung durch Kippen. Ein wesentlicher Unterschied besteht gegenüber der Lampe für Gleichstrom in der Anordnung zweier Anodengefäße und der Gabelung des Leuchtrohres auf seine halbe Länge. Auf der unteren, inneren Seite des Leuchtrohres liegt eine Längsscheidewand, die das beim Zünden zurückfließende Quecksilber teilt. Die Schaltungsweise ist dieselbe wie bei den bekannten Wechselstrom-Gleichrichtern

Der Gehalt an orangegelben und roten Linien kann durch Zusätze von Na, K, Li, Rb, Ca, Sr, Ba, Cd und Bi zum Quecksilber gesteigert werden Eine Cd-Bi-Amalgamlampe emittiert im Sichtbaren die Wellenlängen

Hg	Cd	Bi	Cd	Cd	Hg	Hg	Hg	Cd
435,8	467,8	472,2	480,0	508,6	546,1	577,0	579,1	643,9

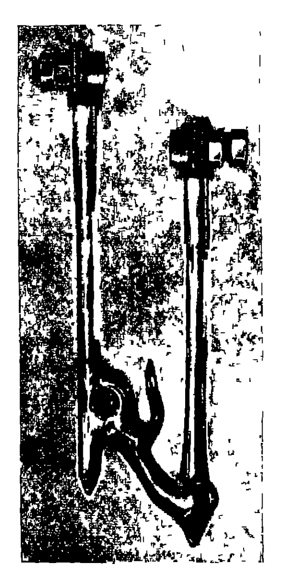


Abb 12. Quarzquecksilberpunktlampe. Die linke Elektrode, die Anode, ist ein Wolframstab

In der Quarzquecksilber-Punktlampe von Heraeus ist eine punktförmige Lichtquelle großer Flächenhelligkeit gegeben, die den Vorteil hat, daß sie sich leicht auf den Spalt des Spektrographen abbilden läßt Das Lämpchen (Abb. 12) besteht aus einem U-förmigen Quarzkörper, der unten mit Quecksilber gefüllt ist, das als Kathode dient. Die Anode ist ein Wolframstab. Zwischen ihm und dem Quecksilber brennt der höchstens 1 bis 2 mm lange Lichtbogen Das U-Rohr wird mit dem einen Schenkel unter Zwischenlage von Kork eingespannt, derart, daß eine bequeme Drehung um eine Achse möglich ist, die senkrecht auf der Ebene der beiden Schenkel steht Die Zündung geschieht durch Kippen, wobei der Strom aber nicht stärker als 4 Amp werden darf (Vorschaltwiderstand[1]) Nach dem Wiederaufrichten hat der Lichtbogen zunächst eine Klemmenspannung von etwa 10 Volt, die durch allmähliches Einbrennen des Lämpchens bei 1 bis 2 mm Lichtbogenlänge auf etwa 18 Volt gesteigert werden kann, wenn man langsam den Widerstand ausschaltet Will man dauernd mit größter Lichtstärke arbeiten, so ist es sehr wichtig, den Vorschaltwiderstand, der dauernd wenigstens 3,5 Amp vertragen muß, so regulierbar zu haben, daß man ihn um Zehntel Ohm verändern kann Eine Vermehrung des Vorschaltwiderstandes um derartige Beträge wird gegebenenfalls die Unruhe des Lichtbogens auf ein erträgliches Maß vermindern, was allerdings mit einer entsprechenden Einbuße an spezifischer Intensität verbunden ist Soll der Brenner fest montiert werden, so kann man ihn auch durch

Erwärmen des senkrecht unter der Wolframanode befindlichen Quecksilbers durch eine Flamme zunden. Das durch Dampfblasenbildung in Bewegung geratene Quecksilber stellt dann den Kurzschluß her.

Soll der Quecksilberlichtbogen als Strahlungsquelle für Wellenlängen größer als etwa 300 $\mu\mu$ dienen, so kann man statt des Lampenrohres aus Quarzglas ein solches aus Uviolglas benutzen. Derartige Lampen, von SCHOTT und GEN. (Jena) hergestellt, besitzen ebenfalls zwei Quecksilberelektroden oder auch eine Quecksilberkathode und eine Metall- oder Kohlenanode. Auch hier erfolgt die Zündung meist durch Kippen. Die in Abb. 13 dargestellte Lampe besteht aus einem Uviol-Glasrohr; die obere, positive Elektrode ist aus Kohle, die untere aus Platin, das mit Quecksilber bedeckt ist.

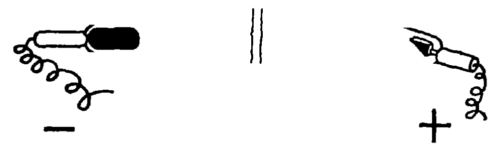


Abb 13. Uviollampe. Die Kathode, links, besteht aus Quecksilber, die Anode, rechts, aus Kohle

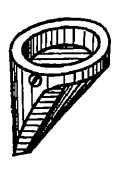
In den bisher besprochenen Quecksilberlampen erreicht der Dampfdruck recht beträchtliche Größen, daher ist die Ausbeute an kurzwelliger Strahlung recht gering Die Quecksilberlampe von COEHN und BECKER (s. S. 94) vermeidet diesen Übelstand durch starke Kuhlung, der Dampfdruck ist trotz großer Belastung gering.

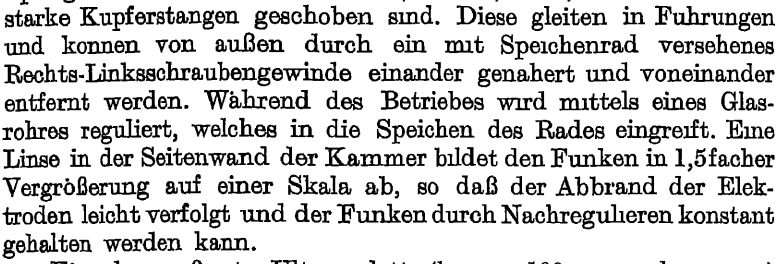
5. Metallfunken. Bei vielen Quecksilberquarzlampen ist die ultraviolette Strahlung nicht so kraftig, daß sie auch nach spektraler Zerlegung mittels Quarzspektrographen mittlerer Lichtstarke noch so intensiv ist, um sich mit Thermosaulen leicht messen zu lassen. So verglich E. WARBURG[1] die Strahlung einer mit 3,3 Amp. und 31 Volt betriebenen Quecksilberlampe mit der eines kondensierten Zinkfunkens und fand für $\lambda = 254\,\mu\mu$ die Intensitat der Quecksilberstrahlung gleich 0,0011 derjenigen des Zinkfunkenlichtes. Von A. PFLUGER[2] wurde zuerst darauf hingewiesen, daß man in der kondensierten Funkenentladung zwischen Elektroden aus Zn, Cd, Fe, Mg usw. eine sehr intensive Lichtquelle fur das Ultraviolett besitzt. Die Energie der einzelnen Linien maß er mit der Thermosaule und erhielt z. B fur die Zinkfunkenstrahlung bei $\lambda = 203\,\mu\mu$ einen Ausschlag des Galvanometers von 225 Skalenteilen, die Magnesiumstrahlung ergab bei $\lambda = 280\,\mu\mu$ in derselben Anordnung 950 Skalenteile Ausschlag. Die Apparatur bestand aus einem Induktorium (von KEISER und SCHMIDT) von etwa 25 cm Funkenlange, betrieben mit DEPREZ-Unterbrecher, 24 Volt und 2 bis 3 Amp. Durchschnittsstromstärke im Primarkreise. Der Funkenstrecke parallel sind einige Leydener Flaschen geschaltet. Die Energie der Strahlung erreicht bei einer leicht feststellbaren Flaschenzahl ein Maximum. Die Funkenstrecke stand dicht vor dem Kollimatorspalt des Spektrometers, die Funkenlänge betrug 2 mm

Eine ahnliche Anordnung benutzte E. WARBURG[3] bei seinen Untersuchungen. Seine Funkenstrecke betrieb er in einem Schwingungskreis durch einen Resonanztransformator nach H BOAS, der durch die stadtische Zentrale von 110 Volt Spannung und Frequenz 50 pro Sekunde gespeist wurde. Die Funkenstrecke befand sich in einer geschlossenen Kammer, eine Kollimatorlinse aus Quarz von 5,2 cm Durchmesser und 15 cm Brennweite fur Natriumlicht laßt die Strahlen austreten. Zwischen Funkenstrecke und Kollimatorlinse befindet sich eine 5 mm breite Abschlußduse, die zugleich als Spalt dient In die Kammer wird durch

[1] ZS f. Elektrochemie 27, 133 (1921)
[2] Ann d. Phys (4) 13, 890 (1904)
[3] ZS. f. Elektrochemie 27, 138 (1921)

ein Gebläse Druckluft eingeführt, die durch die Düse hindurch die Aureole nach hinten zu fortbläst, und dann durch ein Rohr in einen Auspufftopf gelangt. Der Funke springt zwischen Zinkelektroden (Abb. 14) über, die über 16 mm





starke Kupferstangen geschoben sind. Diese gleiten in Führungen und können von außen durch ein mit Speichenrad versehenes Rechts-Linksschraubengewinde einander genähert und voneinander entfernt werden. Während des Betriebes wird mittels eines Glasrohres reguliert, welches in die Speichen des Rades eingreift. Eine Linse in der Seitenwand der Kammer bildet den Funken in 1,5facher Vergrößerung auf einer Skala ab, so daß der Abbrand der Elektroden leicht verfolgt und der Funken durch Nachregulieren konstant gehalten werden kann.

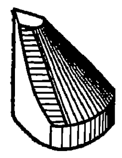


Abb. 14. Zinkelektroden

Für das äußerste Ultraviolett (bis zu 100 $\mu\mu$ und weniger) konstruierten P. LENARD und C. RAMSAUER[1] eine sehr intensive Lichtquelle. Sie verwandten einen etwa 6 mm langen Funken zwischen Metall-, meist Al-Elektroden. Da die emittierte Strahlungsenergie proportional der zur Entladung gebrachten Elektrizitätsmenge ist, wurde ein Induktor angefertigt,[2] dessen Sekundärwicklung auf größere Elektrizitätsmengen eingerichtet ist als bei den verschiedenen käuflichen Typen, die meist für geringe Elektrizitätsmengen und hohe Spannungen konstruiert sind. Die Primärspule aus dünn isoliertem Kupferdraht von 3 mm Durchmesser umschließt einen Kern aus Eisenblechlamellen von 110 cm Länge und 9 cm Durchmesser in drei Lagen zu je 330 Windungen. Die äußerste Lage ist durch eine 0,5 cm dicke Hülle isoliert. Darüber wird die viergeteilte Sekundärspule geschoben, jeder Teil von 16 cm Länge aus 1 mm dickem Kupferdraht in 32 Lagen mit je 90 Windungen gewickelt. Die Teilspulen sind voneinander durch massive Hartgummiringe getrennt und können hintereinander geschaltet werden. Als Unterbrecher wird ein Flüssigkeitsunterbrecher benutzt (60 Liter-Tonkrug mit 12 mm langen und 3 mm dicken Pt-Elektroden), der 53 Unterbrechungen pro Sekunde gibt. Primär werden 60 bis 90 Amp. bei 200 Volt verwendet. Parallel zur Funkenstrecke ist eine Kapazität von 0,1 Mikrofarad geschaltet. Sie besteht aus FRANKLINschen Tafeln, Glasscheiben von 5 bis 6 mm Dicke, 100 × 100 cm groß mit beiderseitigen Belegungen von 90 × 90 cm, die zu je 5 oder 10 nebeneinander geschaltet sind. Nach Bedarf werden mehrere solcher Sätze miteinander kombiniert, so daß das Überschlagen der Funken bei der gewünschten Funkenlänge (6 mm) noch eben erfolgt, die von der Sekundärspule gelieferte Elektrizitätsmenge also voll ausgenutzt wird. Dabei ergibt sich eine Schwingungszahl von rund 106 pro Sekunde, die Entladungsspannung beträgt 20000 Volt.

Da bei Entladung einer solchen Kapazität infolge der großen Elektrizitätsmenge und der Kleinheit von Widerstand und Selbstinduktion die Stromstärke große Werte annimmt (der quadratische Mittelwert der Stromstärke im Schwingungskreis betrug 50 Amp.), wird als Zuleitung mindestens 3 mm dicker Kupferdraht verwendet. Um das Abschmelzen der Elektroden zu verhindern, muß für gute Wärmeableitung gesorgt werden. Die Elektroden sind 10 mm stark, an den Enden 10 mm lang auf 77 mm abgedreht und passen in entsprechende Bohrungen starker Messingträger von 25 mm Durchmesser, in denen sie durch Schrauben festgeklemmt sind. Bis fast zur Funkenstrecke stecken sie in genau passenden Kupferrohren, welche starkwandige, mit Wasser gefüllte Kupfer-

[1] Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie 1910, 28 Abh.
[2] Von der Firma KLINGELFUSS in Basel.

gefäße durchsetzen. Da diese auch mit aufgeladen werden, sind die Messingträger durch Hartgummisäulen isoliert. Infolge der großen hin- und herfließenden Elektrizitätsmengen werden in allen Metallgegenständen des Beobachtungsraumes intensive Schwingungen erzeugt. Deshalb muß die ganze Anordnung in eine geerdete Metallhülle eingeschlossen werden. Der Abbrand beträgt bei mehrstündiger Benutzung nur 1 bis 2 mm. Die Entladung besteht aus einem kurzen, breiten, äußerst hellen, von Elektrode zu Elektrode gehenden zentralen Band, das von einem weniger hellen, kugelförmigen Mantel umgeben ist, der nach außen in einen alles umschließenden, unregelmäßig geformten Saum, die „Aureole", übergeht.

6. Resonanzlampen. Als streng monochromatische Lichtquelle hat sich bei physikalischen Untersuchungen die Quecksilber-Resonanzlampe bewährt. Sie besteht aus einem gut evakuierten Quarzgefäß, welches nur einige Tropfen Quecksilber enthält. Wird diese „Resonanzlampe" mit dem von einer Quecksilberlampe ausgehenden Licht, das unter anderem die Wellenlänge 253,6 $\mu\mu$ enthält, bestrahlt, so wird sie selbst zu einer monochromatischen Lichtquelle, die lediglich die Linie 253,6 $\mu\mu$ emittiert. Der Dampfdruck des Quecksilbers bei Zimmertemperatur (etwa 10^{-3} mm) genugt, um die Resonanzstrahlung zu zeigen Allerdings muß man wegen der geringen Breite des Resonanzbereiches (die DOPPLER-Breite der Linie beträgt nur 3,3 10^{-4}) dafür sorgen, daß die Linie 253,6 $\mu\mu$ auch wirklich im erregenden Licht vorhanden ist und nicht wie bei den gewöhnlichen Quarzquecksilberlampen durch Selbstumkehr ausgelöscht ist. Um dies zu vermeiden, muß die Anode durch Anblasen eines Luftstromes gekühlt oder der Lichtbogen durch ein Magnetfeld an die Lampenwand gepreßt werden. Geringe Beimengungen von Luft bringen das Resonanzlicht zum Verschwinden.[1] Der Nutzeffekt der Quecksilberresonanzlampe ist gleich eins, d. h die gesamte absorbierte Energie wird als Resonanzstrahlung remittiert (solange der Dampfdruck des Quecksilbers nicht zu hoch ist und keine fremden Gase beigemengt sind). Die Anordnung zeigt die schematische Abb. 15

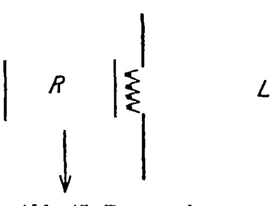


Abb. 15 Resonanzlampe. *R* Lampe, *L* erregende Strahlung

L ist die in die Resonanzlampe *R* einfallende Erregungsstrahlung Um von reflektierter Primärstrahlung frei zu sein, benutzt man das senkrecht zur Einstrahlungsrichtung austretende Resonanzlicht. Um das an den Quarzwänden direkt gespiegelte Licht *R* in eine andere Richtung zu lenken, empfiehlt WOOD, die Eintrittsfläche der erregenden Strahlung keilförmig auszubilden (s. Abb. 16)

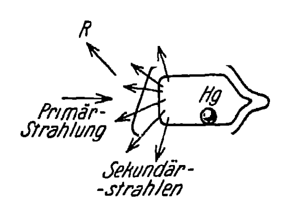


Abb. 16. Quecksilberresonanzlampe nach WOOD

Statt der Quecksilberresonanz bei 253,6 $\mu\mu$ kann man auch die Natriumresonanzstrahlung bei 589,0/589,6 $\mu\mu$ benutzen, indem man die Resonanzlampe mit sehr sorgfältig gereinigtem Natrium beschickt, gut evakuiert und mit einem Spektrum bestrahlt, das die D-Linien enthält. Allerdings greift der Natriumdampf bei der zur Erzielung merklicher Dampfdrucke erforderlichen Temperatur von mehr als 100° C das Gefäßmaterial an, wodurch die Lampe bald zerstört wird Durax-Glas und Borosilikatglas sind am besten geeignet.

7. Erzeugung monochromatischen Lichtes. Monochromatoren. Die Methoden zur Herstellung monochromatischen Lichtes zerfallen in zwei Gruppen,

[1] Zum Beispiel R. W WOOD, Phys. ZS 13, 353 (1912)

je nachdem man das Licht spektral zerlegt und dann aus dem Spektrum den gewünschten Bereich ausschneidet oder durch farbige Lichtfilter gewisse Spektralbezirke absorbieren läßt. Schlägt man bei Benutzung kontinuierlicher Strahler den ersten Weg ein, so muß, wenn hohe Anforderungen an die Monochromasie gestellt werden, der primär ausgeblendete Spektralbereich nochmals spektral zerlegt werden. Dieses Verfahren hat indes den Nachteil, daß nur ein ganz geringer Bruchteil der Gesamtstrahlung photochemisch verwendet wird. Günstiger liegen die Verhältnisse bei intensiven Linienspektren, da hier immer eine einzige spektrale Zerlegung genügt. Die Instrumente zur Herstellung monochromatischen Lichtes, „Monochromatoren“, werden im allgemeinen entweder für den Gebrauch im sichtbaren oder im ultravioletten Gebiet eingerichtet.[1] Ein neuerer Monochromator von Leiss[2], der gleichzeitig in beiden Gebieten verwendbar ist, erlaubt eine Genauigkeit der Einstellung von 6 bis 7 $\mu\mu$ im Gelb und Rot, 1 $\mu\mu$ im Ultraviolett; für ein anderes Modell wird eine Genauigkeit von 0,2 $\mu\mu$ im sichtbaren, 1 bis 2 $\mu\mu$ im ultravioletten Gebiet angegeben. Allerdings wird sich die große Genauigkeit dieser Instrumente für photochemische Zwecke oft nicht ausnutzen lassen.

Ein Maß für die Helligkeit von Spektroskopen ist (bei gleicher Reinheit und Ausdehnung) die ausgenutzte Objektivöffnung (bei Taschenspektroskopen etwa 6 mm, bei großen Präzisionsspektrometern etwa 40 mm). Die Zahl $\lambda/d\lambda$ nennt man das Auflösungsvermögen, wobei λ und $\lambda + d\lambda$ die Wellenlänge zweier Strahlungen sind, die im Spektroskop noch getrennt wahrgenommen werden können ($\lambda/d\lambda$ für Taschenspektroskope $=$ 500, für Präzisionsspektrometer ungefähr 50000). Das dritte wichtige Merkmal eines Spektroskops ist die Dispersion C-F, d. h. die Dispersion zwischen den Fraunhoferschen Linien C und F (für Taschenspektroskope etwa 5^0, für große Präzisionsspektroskope etwa 11^0) Die Länge des ganzen sichtbaren Spektrums ist etwa doppelt so groß wie die Dispersion C-F.

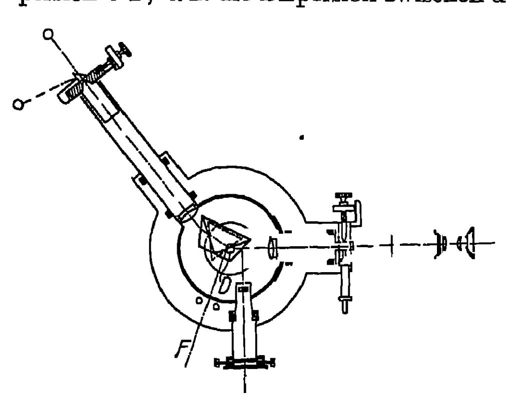


Abb. 17 Spektroskop mit beweglichem Fernrohr

Es gibt zwei Arten von Spektroskopen: die eine Bauart hat ein bewegliches und ein festes Fernrohr (Abb. 17), die andere zwei feste Fernrohre[3] Das Kollimatorrohr mit dem Spalt steht bei beiden Kategorien fest. Die Bauart mit zwei festen Fernrohren hat den Vorzug, daß hier nur ein mechanisch leichter und genauer auszuführender Bewegungsmechanismus für das Prismensystem nötig ist. Außerdem steht das Prisma stets — wenn richtig justiert ist — im Minimum der Ablenkung für den mit der Fernrohrachse zusammenfallenden Strahl

Wegen des für jede Wellenlänge gleichen Winkels zwischen eintretendem und austretendem Strahl (konstante Ablenkung) sind diese Instrumente

[1] Vgl. hierzu den Monochromator von R. Pohl, der auf S 36 abgebildet ist.

[2] ZS. f. Phys. 9, 203 (1922). Auch von den Firmen Schmidt & Haensch (Berlin-S) sowie A. Hilger (London) werden Universalmonochromatoren größter Lichtstärke und spektraler Reinheit hergestellt.

[3] Die Abbildung ist dem Katalog von Schmidt & Haensch (Berlin-S) entnommen.

ganz besonders als Monochromatoren geeignet. Den Vorteilen der Spektroskope mit konstanter Ablenkung (Festarmigkeit der Fernrohre, Einfachheit des Bewegungsmechanismus) steht der Nachteil gegenuber, daß man die Dispersion der Apparate nicht so leicht wie bei jenen mit beweglichem Fernrohr andern kann, indem man Prismen verschiedener Dimensionen und Eigenschaften gegeneinander austauscht.

Will man ein Spektroskop mit beweglichem Fernrohr als Monochromator verwenden, so wird man zweckmaßig den Eintrittsspalt in das (bewegliche) Fernrohr und den Austrittsspalt in das (feste) Kollimatorrohr stecken, d. h. man kehrt die Richtung des Strahlenganges gegenuber der bei Benutzung als Spektroskop um, da es in den meisten Fallen leichter sein wird, die Lichtquelle dem Fernrohr nachzubewegen, als die zu beleuchtende Apparatur.

Beim Einstellen des Prismenspektroskops bzw. Monochromators hat man auf drei Punkte zu achten:

1. Die Kollimatorlinse muß einen Strahl parallelen Lichtes auf die erste Prismenflache werfen.

2. Die optischen Achsen von Kollimator und Fernrohr mussen bei jeder Stellung des Fernrohres durch dieselbe Hauptebene[1] des Prismas gehen

3 Die Öffnung des Spaltes muß parallel zur brechenden Kante des Prismas sein.

Zur Aussonderung kurzwelliger Strahlen aus Spektren mit sehr weit voneinander liegenden Linien benutzt TERENIN[2] folgende, an die Quarzlinsenmethode von RUBENS erinnernde Anordnung (Abb. 18). Die Strahlung der punktformigen Lichtquelle L fallt auf ein System, das aus einer plankonvexspharischen und einer plankonvex-zylindrischen Linse besteht, zwischen denen ein Schirm mit zwei breiten Schlitzen parallel der Achse der Zylinderlinse eingeschoben ist. Da die Brennpunktlinien von Strahlungen verschiedener Wellenlange raumlich genugend getrennt sind, kann man durch einen zweiten Spalt die gewunschte Spektrallinie durchlassen. Die Achse der Zylinderlinse ist in der Abb. 18 durch einen Punkt angedeutet.

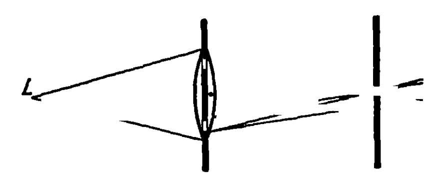


Abb 18 Monochromator nach TERENIN zur Aussonderung kurzwelliger Strahlen aus Spektren mit weit voneinander liegenden Linien L Lichtquelle Der rechte Teil der Linsenkombination (mit einem Punkt bezeichnet) ist eine plankonvex-zylindrische Quarzlinse, der linke Teil eine plankonvex-sphärische Quarzlinse

8. Lichtfilter. Viel intensiveres Licht, das aber meist nur annahernd monochromatisch ist, jedoch in den meisten Fallen den Anspruchen der Photochemie genugt, erhält man durch Anwendung sogenannter Monochromatfilter Am gunstigsten in bezug auf die Homogenitat der Strahlung ist die Kombination von Filtern mit Lichtquellen, die Linienspektren mit möglichst weit voneinander liegenden Linien emittieren, doch lassen sich auch fur kontinuierliche Strahler brauchbare Filter finden. In Tabelle 5 (S 23ff.) sind 43 verschiedene Lichtfilterkombinationen angegeben Wo die Angaben uber die Lichtquelle fehlen, beziehen sich die Zahlen der Spalte 5 auf kontinuierliche Spektren. (Allgemeines

[1] Hauptebene ist eine Ebene, die senkrecht auf der Ebene steht, in der die brechende Kante liegt. Da nur Strahlen aus der Mitte des Spalts in einer Hauptebene des Prismas liegen, sind die Spektrallinien stets etwas (mit der konvexen Seite gegen das rote Ende) gekrummt.

[2] ZS. f. Physik 31, 33 (1925).

uber die Anfertigung von Filtern siehe bei A. HÜBL, Die Lichtfilter, sowie in Bd. VIII dieses Handbuches, Beitrage von A. HÜBL und E. J. WALL.)

Von UHLER und WOOD[1] wurden die Absorptionsspektren von etwa 150 organischen Farbstofflösungen untersucht, auf ihre Zusammenstellung sei hingewiesen. Besonders nützlich kann unter Umstanden die Kombination eines Lichtfilters mit einem Didymglas oder einer Didymlösung sein, da diese scharfe Absorptionsstreifen zeigen, die zur scharfen Begrenzung des Durchlässigkeitsbereiches dienen können.

Ein mit Chlor von hohem Druck gefüllter Quarzkolben absorbiert, wie OLDENBERG[2] zeigte, alle Linien des Quecksilberbogens zwischen 254 und 436 $\mu\mu$. Die Linie 253,6 $\mu\mu$ wird dagegen fast ungeschwächt durchgelassen. Zwar werden die Linien 436 $\mu\mu$ und alle langwelligeren nicht absorbiert, trotzdem ist es aber denkbar, daß das Filter bei der Untersuchung solcher Systeme von Nutzen sein kann, die nur im Ultraviolett absorbieren. Das Quarzkolbchen von 40 mm Lange hat plane Stirnplatten und einen seitlichen kapillaren Ansatz, durch den Chlor im Vakuum über flussiger Luft eindestilliert werden kann. Nach dem Abschmelzen der Kapillare und Erwarmen auf Zimmertemperatur stellt sich, da flüssiges Chlor als Bodenkörper vorhanden ist, der Dampfdruck von etwa 6,5 Atm. ein. Vor Erwärmung muß man naturlich den Kolben schutzen. Spektralaufnahmen auf gewohnlichen, d. h. nicht orthochromatischen Platten, zeigen nur die Linien 254 $\mu\mu$ und 436 $\mu\mu$.

Werden Filter mit stark abweichendem Brechungsexponenten in konvergente Strahlenbündel eines vorher einjustierten Strahlenganges eingeschaltet, so kann eine Nachjustierung notig werden. Allgemein ist folgende Justiermethode zu empfehlen. Man laßt das Licht einer punktförmigen Lichtquelle den Strahlengang in umgekehrter Richtung durchlaufen wie bei der Benutzung, also z B. beim Monochromator vom Austrittsspalt, beim Spektralphotometer vom Okular des Beobachtungsfernrohres aus und justiert dann, von hier aus ruckwärtsschreitend, Linse fur Linse, Prisma fur Prisma ein.

Es laßt durch:

Glas im U.-V. $\lambda < 400\ \mu\mu$

1 cm	die meisten Flintglaser	bei	357 $\mu\mu$	50—80%
1 „	Barytleichtflint	„	357 $\mu\mu$	91,0%
1 „	Borosilikatkron	„	357 $\mu\mu$	95,3%
1 „	Kalksilikatkron	„	357 $\mu\mu$	96,6%
1 „	fast aller Glaser, außer Uviol	„	305 $\mu\mu$	1,0%

Uviolglas im U.-V. 1 cm dick bei 305 $\mu\mu$ 50%, 0,1 cm dick bei 280 $\mu\mu$ 50%

Blauuviolglas F 3653 (Jenaer Glaswerk) bei 1 mm Dicke bei 579 $\mu\mu$ 1%; 546 $\mu\mu$ 3%; 509 $\mu\mu$ 3%; 480 $\mu\mu$ 11%; 436 $\mu\mu$ 66%, 405 $\mu\mu$ 92%; 366 $\mu\mu$ 96%; 334 $\mu\mu$ 93%; 313 $\mu\mu$ 83%; 302 $\mu\mu$ 69%, 281 $\mu\mu$ 19%.

Quarzglas im U.-V. 2,81 mm dick bei 210 $\mu\mu$ 56%, bei $\lambda < 200\ \mu\mu$ 0%.

Quarz im U.-R. zwischen 4,5 und 2,4 μ wenig, im U.-V. 1 cm dick senkrecht zur optischen Achse bei 222 $\mu\mu$ 94,2%, bei 186 $\mu\mu$ 67,2%.

Steinsalz im U.-R. $\lambda < 12\ \mu$ (bei 20 μ starke Absorption), im U.-V. bei 186 $\mu\mu$ wie Quarz.

Flußspat im U.-R. $\lambda < 9\ \mu$ gut, 9 bis 11 μ schwach, im U.-V. 1 cm dick bei 186 $\mu\mu$ 85%, bei 100 $\mu\mu$ noch merklich.

Sylvin im U.-R. $\lambda < 13\ \mu$.

[1] Atlas of Absorption-Spectra, Publication of the Carnegie-Inst., Washington 1907

[2] ZS. f. Physik 29, 328 (1924).

Tabelle 5. Monochromatfilter

Nr	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
1	He-Lampe	1,08303 μ Doppellinie	Filter Nr. 29 *F* (oder 28) + Filter Nr 45*H* (oder 44), beide von WRATTEN und WAINWRIGHT + Wasserschicht 1 cm Dicke	69,3% der Linie	PASCHEN, Ann. d. Phys. (4) 43, 858 (1914)
	Cd-Lampe	1,03952 μ	„	69,5% „ „	„
	Quarz-Zn-Lampe	1,10554 μ u. 1,30556 μ	„	62,5% 1,10554 μ u. 18,3% 1,30566 μ	„
	Al-Bogen	1,11255 μ	„	nahezu monochrom.	„
	Hg-Quarz-Lampe	1,01401 μ	„	„ „	„
2	He-Lampe	1,08303 μ u. 1,058 μ	Ultrafilter von Wood (WRATTEN und WAINWRIGHT)	18% 1,083 μ u. 7% 1,058 μ	„
3	He-Lampe	2,058 μ	Biotitglimmerplatte aus Miask	70% 2,058 μ	IGNATIEFF, Ann. d. Phys. (4) 43, 1123 (1914)
4	—	740 bis 640 μμ	Rotglas von SCHOTT und GEN. Nr. *F* 4512; 1,140 mm dick	80% 740 μμ 80% 640 μμ Max. 90% 700 μμ	v. PIRANI, Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 1913, 826
5	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 665,9 μμ	0,005 g Kristallviolett 5 BO in 100 cm³ H_2O, 2 cm dick; 10 g K_2CrO_4 in 100 cm³ H_2O, 2 cm dick	—	LANDOLT, Phys. Ber. 27, 2872 (1894)
6	Nitralampe	Bezirk mit Schwerpunkt bei 615 μμ	Dianilrot + Rose bengale + Ferrosulfat	—	EGGERT und NODDACK, ZS. f. Phys. 20, 299 (1924)

Bemerkung: Filter Nr. 4, 9, 12, 17, 26, 27 wurden mit dem Spektralphotometer nach NERNST-KÖNIG-MARTENS-GRÜNBAUM, Nr. 6, 10, 15, 16, 19, 21, 23, 25, 28, 31, 34, 35, 37, 38, 39, 41 spektralphotographisch, Nr. 30, 36, 40, 42 fluorometrisch und Nr. 11, 13, 14, 20, 22, 29, 32, 33 mit dem Photometer nach KÖNIG-MARTENS-GRÜNBAUM untersucht. Nr. 11, 13 und 29 außerdem bolometrisch.

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr.	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
7	Metallfadenlampe mit Gasfüllung	645 bis 570 $\mu\mu$	Küv. mit H_2O, mehrere cm dick + „ „ Ferrosulfatlösg. 20%, 2 cm dick + „ „ Kupfersulfatlösg. 12% 1 cm dick, + „ „ Tartrazinlösg. 0,02 g, 1 cm dick, und Rose bengale-Lösg. 0,02 g, 1 cm dick in 100 cm³ H_2O	—	O. WARBURG und NEGELEIN, ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1922)
8	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 591,9 $\mu\mu$	30 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 100 cm³ H_2O, 0,2 cm dick, 10 K_2CrO_4 in 100 cm³ H_2O, 1,5 cm dick, 0,025 g $KMnO_4$ in 100 cm³ H_2O, 2 cm dick	—	LANDOLT, l. c.
9	—	560 bis 580 $\mu\mu$	Gelatinefilter (gelbgrün)	8% 560 und 580 $\mu\mu$ Max. 12% 570 $\mu\mu$	v. PIRANI, l. c.
10	Hg-Lampe	579 und 577 $\mu\mu$	Filter 579 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, Verhandlgn. d. Dtsch. Phys. Ges. 1913, 286
11	Hg-Lampe	578 $\mu\mu$	Küv. mit Chininlösg. 2%, 1 cm dick + „ „ Kupfersulfatlösg. 6%, 1 cm dick + „ „ Lösg. 0,02 g Tartrazin „ 0,02 g Erythrosin in 100 cm³ H_2O 1 cm dick	0% 436 $\mu\mu$ 0% 546 $\mu\mu$ 8,7% 578 $\mu\mu$ 3,2% Rot	O. WARBURG und NEGELEIN, ZS. f. phys. Chem. 106, 191 (1923)
12	—	580 bis 480 $\mu\mu$	Grünglas Nr. *F* 4930 von SCHOTT und GEN. 1,047 mm dick	50% 520 und 560 $\mu\mu$ Max. 55% 530 $\mu\mu$	v. PIRANI l. c.

13	Hg-Uviollampe	571 $\mu\mu$	Uraninlösung + Chininlösung + Fuchsin S-Lösung	—	LUTHER und FORBES, Journ. Am. Chem. 31, 770 (1909)
14	Hg-Lampe	546 $\mu\mu$	Küv. m. Chininlösg. 2%, 1 cm dick + „ „ Kupfersulfatlösg. 6%, 1 cm dick + „ „ 0,02 g Tartrazin in 100 cm³ Wasser 1 cm dick + Didymglas (SCHOTT und GEN.) 1,3 cm dick	84% 546 $\mu\mu$ 1,3% 578 $\mu\mu$ 3,4% rot u. gelb	O. WARBURG und NEGELEIN, ZS. f phys. Chem. 106, 191 (1924)
15	Hg-Lampe	546 $\mu\mu$	Filter 546 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.
16	Hg-Lampe	546 $\mu\mu$	Naphtholgrünfilterscheibe + Chromglasscheibe + Ferrosulfatlösung + + Chininsulfatlösung	—	EGGERT und NODDACK, ZS. f. Phys. 20, 299 (1924)
17	—	540 bis 520 $\mu\mu$	Gelatinefilter (grün) von WRATTEN und WAINWRIGHT	8% 520 u. 540 $\mu\mu$ Max. 12% 530 $\mu\mu$	v. PIRANI, l. c.
18	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 553,0 $\mu\mu$	60 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in 100 cm³ H_2O, 2 cm dick, 10 g K_2CrO_4 in 100 cm³ H_2O, 2 cm dick	—	LANDOLT l. c.
19	Nitralampe	530 bis 440 $\mu\mu$	Küv. mit Ferroammonsulfatlösung + „ „ Malachitgrünlösung	Schwerpunkt bei 469 $\mu\mu$	NODDACK, ZS f Elektrochem. 27, 359 (1921)
20	Hg-Lampe	492 $\mu\mu$	Küv mit alkohol. Lösung von Triphenylmethan 1,2%, 0,55 cm dick, + „ „ wäss. Cyanechtgrün G-Lösung, 0,1%, 1,5 cm dick	0,00008% 405 $\mu\mu$ 0,0006% 436 $\mu\mu$ 37,4% 492 $\mu\mu$ 0,046%	VRANEK, ZS. f. Elektrochemie 23, 359 (1917)

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
21	Nitralampe	Bezirk mit Schwerpunkt bei 490 μμ	Chromglasscheibe + Malachitgrünfilterscheibe + Ferrosulfatlösung	—	Eggert und Noddack, l. c
22	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 488,5 μμ	0,02 Doppelgrün *SF* in 100 cm H_2O, 2 cm dick; 15 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 100 cm³ H_2O, 2 cm dick	—	Landolt l. c.
23	Nitralampe	468 bis 440 μμ	Küv. mit Ferroammonsulfatlösung + „ „ Kupferoxydammoniaklösung + „ „ Lösung von Jod in CCl_4	Schwerpunkt	Noddack l. c.
24	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 448,2 μμ	0,005 g Kristallviolett 5 BO in 100 cm³ H_2O, 2 cm dick; 15 g $CuSO_4$ 5 H_2O in 100 cm³ H_2O, 2 cm dick	—	Landolt, l. c.
25	Nitralampe	440 bis 391 μμ	wie Nr. 23 in etwas anderen Konz	Schwerpunkt bei 410 μμ	Noddack, l. c
26	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 440 μμ außerdem 760 μμ	Blauglas Nr. *F* 3654 von Schott und Gen 1,182 mm dick	80% 760 μμ 77% 740 μμ 0,25% 600 und 660 μμ 50% 440 μμ	v. Pirani, l. c.
27	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 440 μμ	Gelatinefilter (blau) von Wratten und Wainwright	10% 440 μμ 0,8% 740 μμ	v. Pirani, l. c.
28	Hg-Lampe	436 μμ	Ammoniakal. Kupfersulfatlösung + + Chininsulfatlösung + Ferrosulfatlösung	—	Eggert und Noddack, l. c.

29	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	Küv. mit Chininlösg 2%, 1 cm dick + „ „ Kupfersulfatlosg. 6%, 1 cm dick + „ „ 0,003 g Saurerhodamin in 100 cm³ Wasser, 1 cm dick + „ „ ammoniak. $^{1}/_{10}$ mol. Kupfersulfatlosg. 1 cm dick	72% 436 $\mu\mu$ 0% 546 $\mu\mu$ 0% 578 $\mu\mu$ 0,7% Rot	O. WARBURG und NEGELEIN, ZS. f. phys. Chem. 106, 191 (1923)
30	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	0,075 g Rhodamin *B* + 2 g Chininsulfat + 6 cm³ 1 n-Schwefelsaurelösg. pro 100 cm³ wässeriger Lösung	38% 436 $\mu\mu$ unmeßbare Spuren 405 und 366 $\mu\mu$ außerdem die schwachen roten Linien	WINTHER, ZS. f. Elektrochemie 19, 394 (1913)
31	Hg-Lampe	436 und 405 $\mu\mu$	Filter 436 I von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.
32	Hg-Uviol-Lampe	433 und 406 $\mu\mu$	20 cm³ Fuchsin S 0,57 g/l + 40 cm³ Methylenblau 0,40 g/l + 8,4 g Chinin + 300 cm³ Wasser	2% 406 $\mu\mu$ 62% 433 $\mu\mu$	LUTHER und FORBES, l. c.
33	Hg-Uviol-Lampe	433 und 406 $\mu\mu$	40 cm³ Fuchsin *S*, 0,57 g/l + 18 cm³ Methylenblau 9,40 g/l + 0,3 g Chinin + 300 cm³ Wasser	69% 406 $\mu\mu$ 55% 433 $\mu\mu$	LUTHER und FORBES, l. c.
34	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	Filter 436 II von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.
35	Hg-Lampe	405 $\mu\mu$	Ammoniak. Kupfersulfatlösung + verdünnter Chininsulfatlösung + Diamantfuchsinlösung + Ferrosulfatlösung	läßt außer 405 $\mu\mu$ noch 436 $\mu\mu$ durch	EGGERT und NODDACK, l. c.
36	Hg-Lampe	405 $\mu\mu$	+ 0,03 g Diamantfuchsin I + 4 g Chininhydrochlorid pro 100 cm³ alkoh. (96%) Lösung	34% 405 $\mu\mu$ Spur 436 $\mu\mu$ u Spuren der schwachen roten Linien	WINTHER, l. c.

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr.	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
37	Hg-Lampe	405 μμ	Filter 405 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.
38	Hg-Uviol-Lampe	366 μμ	67 cm^3 Fuchsin *S*, 0,57 g/l + 20 cm^3 Methylenblau *P* 40 g/l + 20 cm^3 Nitrosodimethylanilin etwa 1 g/l + 380 cm^3 Wasser	25% 366 μμ Spur 571 μμ	LUTHER und FORBES, l. c.
39	Hg-Lampe	366 μμ	Filter 365 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.
40	Hg-Lampe	366 μμ	0,03 g Diamantfuchsin in 100 cm^3 H_2O	31% 365 μμ und Spuren rot	WINTHER, l. c
41	Hg-Lampe	366 μμ	Phenosafraninlösung + ammoniakal. Kupfersulfatlösung	—	EGGERT und NODDACK, l. c.
42	Cu-Lichtbogen	327 und 324 μμ	0,5cm dicke Schicht wässerige Losung von Nitrosodimethylanilin in Uviolglasküv. + Jenaer Blauuviolglas + + 0,5 cm dicke Schicht 20% wässer. $CuSO_4$-Lösung in Uviolglasküvette (Filter wird auch fertig von C. ZEISS, Jena, geliefert)	—	H. LEHMANN, Phys. Zeitschr. 11, 1039 (1910) v. ANGERER, Phys. Zeitschr. 22, 521 (1921)
43	Hg-Lampe	313 μμ	0,0243 g Kaliumchromat + 0,00188 g Nitrosodimethylanilin in 100 cm wasseriger Losung	30% 313 μμ 19% 302 μμ Spur 436 μμ außerdem gelb und sehr wenig der schwachen grünen Linie 492 μμ	WINTHER, l. c.

Kalkspat im U.-R. weniger als Quarz und Fluorit, im U.-V. weniger als Quarz, bis etwa 215 $\mu\mu$.
Glimmer im U.-R. ziemlich gut, im U.-V. starke Absorption
Ebonit im U.-R. $\lambda < 3\,\mu$ gut, absorbiert alle $\lambda < 750\,\mu\mu$.
Wasser im U.-R. Absorptionsbander, im U.-V. bei 193 $\mu\mu$ gut bis etwa 186 $\mu\mu$ (weniger als Quarz).
Glycerin im U.-R. $\lambda < 1{,}003\,\mu$, im U.-V. bis 240 $\mu\mu$ gut.
Kanadabalsam im U.-V. bis 330 $\mu\mu$ gut, bei 290 $\mu\mu$ schwach.
Gelatine im U.-V. bis 257 $\mu\mu$, bei 226 $\mu\mu$ vollstandige Absorption.
Luft im U.-R. Banden des Wasserdampfes und der Kohlensäure, im U.-V. bis 194 $\mu\mu$, bei 186 $\mu\mu$ starke, bei 165 $\mu\mu$ vollstandige Absorption.
Thiophen zwischen Quarzplatten zeigt kontinuierliche Absorption von 254 $\mu\mu$ an.

9. Absorptionsmeßmethoden. Zur Bestimmung der Absorption von Gasen verwendet man meist Glasrohre, die an beiden Enden durch planparallele (Glas-, Quarz-, Flußspat-) Platten verschlossen sind und durch seitliche Ansatzrohre evakuiert und gefullt werden konnen. Bei der Untersuchung flussiger Stoffe und Losungen haben sich die Absorptionstroge von Baly[1] bewahrt. Sie bestehen aus zwei Glasrohren, die lose ineinander passen Beide tragen an einem Ende senkrecht zur Achse einen eben geschliffenen Flansch, auf den je eine planparallele Platte gekittet ist (*A* und *B*, Abb. 19). *C* ist eine an der Seite des Außenrohres angebrachte Kugel, die zur Aufnahme der Losung dient, wenn die Schichtdicke durch Einschieben der inneren Rohre verringert wird. Bei *D* ist ein breites Gummiband uber die Verbindungsstelle geschoben, um diese abzudichten. Die Firma C. Zeiss, Jena, stellt Baly-Gefaße her, bei denen die Gummidichtung dadurch vermieden ist, daß die beiden Rohre flussigkeitsdicht ineinander eingeschliffen sind. Das Außenrohr tragt eine Millimeterskala, deren Nullstrich mit der inneren Seite der Quarzplatte *A* zusammenfallt. Die Ablesung der inneren Seite der Platte *B* auf der Skala gibt also die Schichtdicke der Losung Zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten sind viele Methoden ausgearbeitet worden Die wichtigsten sind die mittels der Spektralphotometer nach Lummer-Brodhun, nach Konig- und Martens-Grunbaum und nach Glan, die photographischen Methoden sowie die Messungen der Absorption mit der Thermosaule oder dem Bolometer[2].

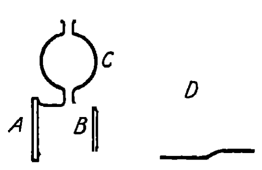


Abb. 19. Baly-Gefäß zur Absorptionsmessung flüssiger Stoffe. *A* und *B* planparallele Fenster, *D* Gummidichtung

10. Absorptionsmessungen mit Spektralphotometern. Im Spektralphotometer nach Lummer und Brodhun fallen die beiden zu vergleichenden Lichtbundel durch zwei Spaltrohre auf einen Lummer-Brodhun-Wurfel und werden dann durch ein Prisma spektral zerlegt. Die Einstellung auf gleiche Helligkeit im Beobachtungsfernrohr geschieht mit Hilfe eines variablen, rotierenden Sektors, der sich vor dem durch die Vergleichslichtquelle beleuchteten Spalt dreht. Beim Glanschen Spektralphotometer fallen die Strahlen der zu vergleichenden Lichtquellen durch den Doppelspalt *S* (Abb. 20) ein und werden dann durch ein achromatisiertes, doppeltbrechendes Prisma *K* mit horizontaler brechender Kante senkrecht zueinander polarisiert. Die andere Schwingungskomponente von beiden Strahlenbundeln ist abgeblendet. Im Fernrohr, das

[1] E C C Baly, Spektroskopie, Berlin 1908.
[2] Vollstandige Behandlung des Stoffes bei E. Liebenthal, Praktische Photometrie, Braunschweig 1907.

um die Achse A drehbar ist, erscheinen die von dem geradsichtigen, im Aufriß gezeichneten Prisma P entworfenen Spektra übereinander. Durch passendes Ausziehen des Spaltrohres bringt man sie an irgend einer Stelle zur Berührung. Verstellbare Schirme erlauben, die Spektra bis auf den jeweiligen, zur Untersuchung bestimmten Teil abzublenden. Man dreht den Nicol N so lange, bis beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell sind. Ist α_0 der Drehungswinkel für das mit Luft gefüllte, α derjenige für das mit Substanz gefüllte Reaktionsgefäß, so ist das Verhältnis der Beleuchtungen beider Spalthälften $\operatorname{ctg}^2\alpha_0/\operatorname{ctg}^2\alpha$, die Absorption also

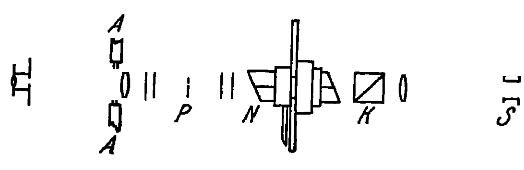


Abb. 20. Glansches Spektralphotometer. Bei S tritt das Licht durch einen nicht gezeichneten Doppelspalt ein, K doppelbrechendes Prisma, N drehbarer Nicol, P geradsichtiges Prisma, A Drehachse des Fernrohres

$$A = 1 - \frac{\operatorname{ctg}^2 \alpha_0}{\operatorname{ctg}^2 \alpha}$$

Beim Königschen Photometer (verbessert von Martens und Grünbaum[1] und von Nernst und Hildebrand[2]) ist die Okularlinse des Glanschen Photometers durch einen Maxwellschen Okularspalt ersetzt und zwischen Prisma P und Fernrohr ein spitzwinkliges Biprisma mit horizontaler Kante gestellt. Dieses laßt dem Auge die beiden senkrecht zueinander polarisierten Lichter übereinander erscheinen.

Bei der Ausführung von Hildebrand entstammt das durch das absorbierende Medium gehende Licht einer besonderen Beleuchtungslampe. Mit der Vergleichslampe in Serie geschaltet, zeigt sie — bei nicht gar zu großen Schwankungen der Batterie — immer das gleiche Intensitätsverhältnis zu ihr. Beide Lampen sind kleine 2 Volt-Lämpchen. Bodenstein und Lütkemeyer[3] verwandten als Beleuchtungslampe, da diese in ihrer Versuchsanordnung recht weit (70 cm) vom Photometer aufgestellt werden mußte, eine 100kerzige Lampe für 110 Volt, die mit der 2 Volt-Vergleichslampe in Serie geschaltet wurde. Neben der 2 Volt-Lampe lag ein kleiner Widerstand, der von den 0,95 Amp. der großen Lampe nur 0,85 durch die kleine hindurchließ. Der Spannungsabfall des Ganzen wurde überdies auf 105 Volt konstant gehalten.

Die eben besprochenen Instrumente dürfen wegen der Kittstellen ihrer optischen Einrichtung nicht über 40° C erwärmt werden.

11. Photographische Methoden. Unter den photographischen Absorptionsmeßmethoden, von Ewest[4] hinsichtlich ihrer Genauigkeit untersucht, ist die von V. Henri[5] ausgearbeitete besonders leistungsfähig. Sie gründet sich auf die photometrische Ausmessung photographisch aufgenommener Spektren. Es werden von dem zu untersuchenden Stoff etwa 45 Aufnahmen gemacht, und zwar abwechselnd 1. das Absorptionsspektrum des Troges mit dem Lösungsmittel gefüllt (wenn es sich um Absorptionsbestimmungen von Lösungen handelt) mit immer gleichbleibender Expositionszeit von 5 Sekunden, und dann 2. dasselbe für den mit der Lösung gefüllten Trog mit Expositions-

[1] Ann. d. Phys. 12, 984 (1903)
[2] ZS. f. Elektrochemie 14, 349 (1908).
[3] ZS. f. phys. Ch. 114, 208 (1924).
[4] Diss. Berlin 1913.
[5] Etudes de Photochimie, Paris 1919.

zeiten von 10 bis etwa 90 Sekunden variierend. Mikrophotometrisch[1] wird dann dasjenige Absorptionsspektrum der Lösung gesucht, bei dem die Schwärzung für eine bestimmte Wellenlänge gleich der des Vergleichsspektrums ist. Die Expositionszeit des so ermittelten Spektrums betrage t Sekunden. Da nach SCHWARZSCHILD die Lichtintensitäten J_0 und J dann gleiche Schwarzungen auf der Platte erzeugen, wenn

$$\frac{J_0}{J} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^p$$

ist, folgt fur den Extinktionskoeffizienten nach (2) auf S. 2

$$E = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J} = \frac{p}{d} \log \frac{t}{t_0}.$$

p wurde durch besondere Versuche bestimmt (— 0,9). Die Methode arbeitet auch im extremen Ultraviolett (bis 190 $\mu\mu$) mit einer Genauigkeit von 2%.

Da die SCHWARZSCHILDsche Konstante p von Plattenart und Entwicklungsverfahren abhangt, muß sie durch eine besondere Beobachtungsreihe zuvor festgestellt werden, z. B. mit Hilfe eines Graukeil-Photometers[2] nach EDER und HECHT[3] Durch Eingießen von neutral grauschwarz gefarbter Gelatine zwischen zwei schwach gegeneinander geneigte Spiegelglasplatten, deren eine kollodioniert ist, damit sie nach dem Erstarren der Gelatine abgetrennt werden kann, wird ein Gelatinekeil von allmahlich abnehmender Lichtdurchlassigkeit hergestellt. Er ist durch Lack geschutzt und tragt ein Deckblatt von Celluloid, worauf mit schwarzer Farbe eine Skala gedruckt ist. Diese hat eine Millimeterteilung. Die Dichtezunahme pro 1 cm nennt man die Keilkonstante k. Sie ist definiert durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{x} \cdot \log \frac{J_1}{J_2}.$$

Hier sind J_1 und J_2 die Lichtintensitäten, die an zwei verschieden dicken Keilstellen von x cm Abstand durchgelassen werden. Der Wert fur k ist auf dem Photometer angegeben. (Er kann überdies leicht mit anderen Photometern bestimmt werden.) Zur Bestimmung des SCHWARZSCHILDschen Exponenten p wird die betreffende photographische Platte hinter dem Graukeil mehrfach mit verschiedenen Expositionszeiten t_1, t_2 usw. belichtet. Sucht man die Stellen gleicher Schwarzung, so laßt sich daraus bei Kenntnis der Keilkonstanten k und der Expositionszeiten t_1, t_2 .... der Exponent p bestimmen. Es gilt ja nach SCHWARZSCHILD

$$J_1 \, t_1^p = J_2 \, . \, t_2^p,$$

d. h.

$$p = \frac{\log J_1 - \log J_2}{\log t_1 - \log t_2}.$$

Da aber $\log J_1/J_2 = k \, . \, x$, so folgt

$$p = \frac{k \, . \, x}{\log t_2 - \log t_1},$$

p liegt etwa zwischen 0,6 und 0,9.

Mit großer Genauigkeit lassen sich die Schwärzungen photographischer Platten mit dem Mikrophotometer von J. HARTMANN[4] bestimmen (Abb. 21).

[1] S. S. 32.

[2] Zuerst angegeben von E. GOLDBERG.

[3] J. M. EDER, Ein neues Graukeil-Photometer, Halle 1920.

[4] ZS. f Instr. 17, 97 (1899).

Es ist im Prinzip die Kombination zweier Mikroskope mit einem Lummer-Brodhun-Würfel. Das Licht der Lichtquelle R gelangt durch allseitig geschlossene Rohre zu den total reflektierenden Prismen S und T, welche es senkrecht auf die Platten X_1 und Y reflektieren. Die Platte X_1 ist ein Graukeil, der mittels der Triebschraube P genau meßbar vor dem Mikroskopobjektiv D senkrecht zur Mikroskopachse verschoben werden kann. Die zu photometrierende Platte Y liegt auf dem Tisch L. Senkrecht über ihr befindet sich das Mikroskopobjektiv G (genau wie D gebaut), welches ein scharfes Bild der Plattenschicht von Y auf die Trennungsfläche gh des Lummer-Brodhun-Würfels BC wirft. Mittels Okular A wird dieses Bild mit dem von X_1, das ebenfalls in gh erscheint, verglichen, durch Verschieben der Platte X_1 kann auf gleiche Helligkeit eingestellt werden.[1]

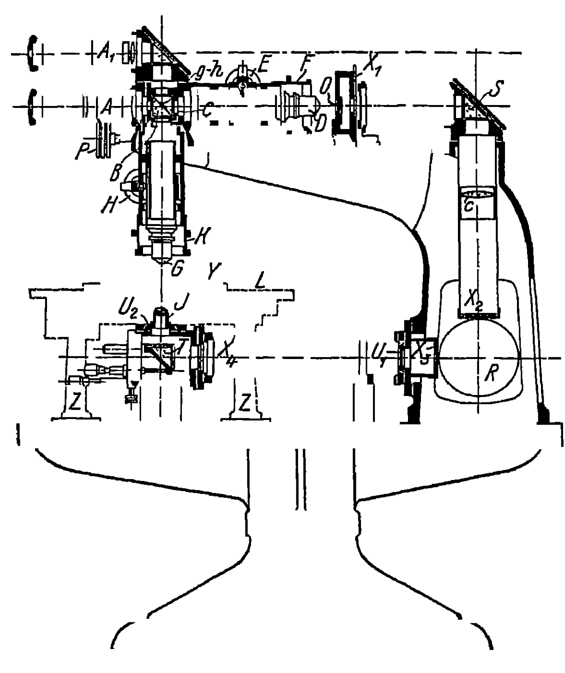


Abb. 21 Mikrophotometer von J Hartmann. Y die zu photometrierende Platte, R Lichtquelle, X_1 Graukeil, durch den Trieb P verschiebbar

Eine bequeme und schnell ausführbare Methode zur Aufnahme photographischer Absorptionsspektren gaben W. Gerlach und E. Koch[2] (Abb. 22) an. Mit einer kleinen Influenzmaschine J wird eine Batterie Leidener Flaschen (Kapazität 30000 cm) aufgeladen. Dieser ist parallel geschaltet ein Kreis mit einer Funkenstrecke F (Kugeln von 10 cm Durchmesser und 26 mm Abstand) und einem dahinter geschalteten Eisenhaardraht D von 0,031 mm Durchmesser und 2 cm Länge. Die Drahtverbindungen sind möglichst kurz und aus dickem Kupferdraht. Die Batterie wird durch langsames Drehen der Influenzmaschine aufgeladen bis zum Überschlagpotential der Funkenstrecke, dabei zerspratzt der Draht mit blendend hellem Licht. Die Enden des Haardrahtes werden durch Blattfedern gegen zwei Metallkontakte gepreßt, die auf einem Schieferrahmen befestigt sind und als Stromzuführung dienen. Dadurch wird schnelles Neueinspannen eines Haardrahtes ermöglicht. Der Draht wird in Brennweite einer plankonvexen Linse aufgestellt, von der aus die parallelen Strahlen die Absorptionssubstanz passieren. Durch eine zweite Linse werden dann die Strahlen in der Spaltebene des Kollimatorrohres eines Spektrographen wieder vereinigt. Ein einmaliges Zer-

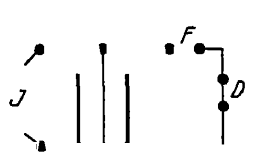


Abb. 22. Anordnung von W. Gerlach und E. Koch zur Erzeugung intensiven Lichts für Spektralaufnahmen. J Influenzmaschine, F Funkenstrecke, D Eisenhaardraht, der bei Entladung der Leidener Flaschen-Batterie (30.000 cm Kapazität) mit hellem Licht zerspratzt

[1] In der Physikalisch-technischen Reichsanstalt Berlin-Charlottenburg, Marchstraße, werden eingesandte Platten mit Hilfe von Registrierphotometern photometriert

[2] Chem. Ber. 55, 695 (1922).

stauben des Haardrahtes genügt, um selbst bei großer Dispersion des Spektralapparates ein intensiv geschwarztes Spektrum zu erhalten. Die Intensitat kann durch Vergroßerung der Funkenstrecke (hohere Spannung) gesteigert werden. Sie wachst ferner mit abnehmender Dicke des Drahtes (zunehmende Zerstaubungstemperatur). Die Vorteile dieser Methode sind: 1. daß in wenigen Minuten sich ein Dutzend Aufnahmen machen lassen und 2. daß die Intensitat bei allen Aufnahmen immer die gleiche ist (sie ist namlich allein durch Kapazität, Funkenstreckenlange und Drahtdicke gegeben).

12. Lichtelektrische Methoden. Auf der Abhängigkeit des durch Belichtung von Metalloberflachen ausgelösten Photostromes von der Intensitat der Strahlung beruhen die lichtelektrischen Photometer von ELSTER und GEITEL.[1] Die kleinste, noch direkt nachweisbare Strahlungsenergie ist fur blaues Licht 3×10^{-9} Erg/cm²/sec und 2×10^{-7} Erg/cm²/sec fur gelbrotes Licht. Abb. 23 zeigt eine Photozelle von ELSTER und GEITEL[2] Sie besteht im wesentlichen aus einer Glaskugel, die innen bei K mit einem Alkalimetall verspiegelt ist. Dieser Metallspiegel ist nach außen durch den Platindraht P abgeleitet und bildet die eine Elektrode, die andere Elektrode A ist ein ringformig gebogener Platindraht, der bei D durch das Glas geschmolzen ist. Die Schutzringe R_1 und R_2 sind aus Stanniol, das außen auf das Glas der Zelle geklebt ist. Sie sollen storende Ladungs- und Leitungserscheinungen durch die Glasflachen verhindern Zu demselben Zweck ist auch im Innern der Zelle ein Schutzring R_3 angebracht, der bei G ebenso wie R_1 und R_2 geerdet werden kann.

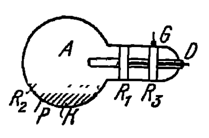


Abb 23. Photozelle P Zuleitung zum Alkalimetallspiegel K; D Zuleitung zur anderen Elektrode A aus Platin

Zur Photometrierung mittels Photozelle kommen vier Methoden in Betracht

1. Man mißt mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers direkt die Photostrome. Diese Methode ist aber nur für relativ starke Strome anwendbar.

2. Die empfindlichste Methode für sehr schwache Strome besteht in der Messung der Aufladezeit eines Elektrometers kleiner Kapazität.

3. Man mißt mit einem Elektrometer den Spannungsabfall, den der Photostrom an den Enden eines sehr großen Widerstandes (Bronson, Xylolalkohol usw.) verursacht

4 Man mißt die Kompensation des durch den Photostrom an einem sehr großen Widerstand (wie unter 3.) verursachten Spannungsabfalles durch ein Gegenpotential.

H. ROSENBERG[3] untersuchte eingehend alle fur das Photometrieren wesentlichen Punkte und arbeitete praktische Methoden aus.[4]

Der Nachteil bei der Messung von sehr schwachen Lichtintensitaten durch die Aufladung des Elektrometers besteht in der Empfindlichkeit gegen Kapazitatsanderungen, Wandladungen der Zelle usw. Besser ist es in diesem Falle, die von ROSENBERG[5] angegebene Methode der Verstarkung der Photostrome mittels der in der drahtlosen Telegraphie ublichen Verstarkerrohren zu benutzen und die verstarkten Strome direkt zu messen ROSENBERG ermittelte die gunstigsten Bedingungen fur die Verstarkung schwacher photoelektrischer Strome und untersuchte den Zusammenhang zwischen Intensitat und verstarktem Photostrom.

---

[1] Phys ZS 12, 609 (1911), 13, 739 (1912); 14, 741 (1913).
[2] Zu beziehen von GUNTHER und TEGETMEYER, Braunschweig
[3] ZS. f Physik 7, 18 (1921).
[4] Über verschiedene Schaltungsmoglichkeiten vergleiche die Originalarbeit
[5] Naturw. 9, 359 (1921); vgl hierzu auch die Untersuchung von DU PREL, Ann Phys (4) 70, 199 (1923)

Seine Schaltung ist in Abb. 24 wiedergegeben. Die verstärkten Ströme werden durch Kompensierung gemessen. Als Verstärkerröhre wurde ein Niederfrequenzverstärker der Firma SEDDIG, Würzburg, als Zelle eine Rubidiumzelle von GÜNTHER und TEGETMEYER (Braunschweig) benutzt Photozelle, Verstärkerröhre und ihre Verbindungen, sowie die Eisendrahtwiderstände W_2 waren zum Schutze gegen elektrostatische und thermische Störungen in geerdeten, mit dickem Filz umkleideten Metallgehäusen untergebracht. Der Pt-Ring der Photozelle liegt am Gitter G des Verstärkerröhres, der Alkalipol der Zelle liegt am Minuspol der Batterie E_1 (Akkumulatoren). Mit Hilfe des Spannungsteilers S_1 und des Akkumulators E_1' kann die beschleunigende Spannung beliebig variiert werden. Die Kathode K wird durch die Batterie E_2 unter Vorschaltung von zwei Eisendrahtwiderständen W_2 gespeist, die Heizstromstärke kann mit dem Galvanometer G_2 gemessen werden. Zwischen Anode A und K liegt die Anodenbatterie E_3 (Akkumulatoren), die von 40 bis 72 Volt variiert werden konnte. Das Galvanometer G_3 mißt den Anodenstrom. W_3 ist ein fester Widerstand von 100000 Ω, der zusammen mit dem Spannungsteiler S_3 und der Batterie E_3' zur Kompensation dient An Stelle von S_3, W_3 und E_3' kann auch ein Widerstandskasten (veränderlicher Widerstand) von etwa 100000 Ω dienen Mit dem Galvanometer G_4 kann man den „Brückenstrom" messen. (Eine Empfindlichkeit von etwa 10^{-10} Amp. pro Millimeter reicht für die empfindlichen Messungen aus)

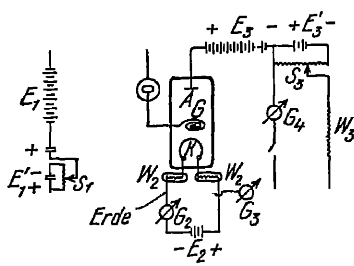


Abb. 24 Anordnung von H. ROSENBERG zur Verstärkung lichtelektrischer Ströme. Der Pt-Pol der Photozelle liegt am Gitter G der Verstärkerröhre, der Alkalipol an dem —Pol der Batterie E_1, deren +Pol mit der Kathode der Verstärkerröhre verbunden ist Die Aufladung des Platinpols steuert den Anodenstrom der Röhre, welcher bei G_3 gemessen werden kann

Die Messung geht in folgender Weise vor sich Einige Zeit vor der Messung wird der Heizstrom eingeschaltet und reguliert. Sodann läßt man das eine der zu vergleichenden Lichtbündel auf die Zelle fallen, dadurch wird dem Gitter ein negatives Potential erteilt und somit der Anodenstrom geschwächt Mit Hilfe des Spannungsteilers S_3 wird der Anodenstrom so weit kompensiert, daß in der Brücke G_4 kein Strom fließt. (Es empfiehlt sich, das Galvanometer in einen Nebenschluß zu legen, bis annähernde Kompensation erreicht ist) Ist der Heizdraht eingebrannt und der Anodenstrom konstant, so wird erforderlichenfalls die Kompensation verbessert. Nunmehr wird das zweite zu vergleichende Lichtbündel auf die Photozelle geleitet, dadurch wird die Kompensation gestört, und das Brückengalvanometer schlägt aus. Die eigentliche Messung geschieht jetzt so, daß man die Lichtintensität derart in meßbarer Weise variiert, bis wieder Kompensation eingetreten ist, am einfachsten, indem man die beiden Bündel durch zwei Nicols mit ablesbaren Teilkreisen gehen läßt Die Drehungswinkel der beiden Nicols gegeneinander im Falle der Kompensierung des durch das erste bzw. zweite Lichtbündel erzeugten Photostromes seien α_1 und α_2, dann ist das Verhältnis der beiden Lichtintensitäten $J_1/J_2 = \mathrm{tg}^2\,\alpha_2/\mathrm{tg}^2\,\alpha_1$ Natürlich kann man auch, statt die Lichtintensitäten zu variieren, den Ausschlag des Galvanometers G_4 als Maß für die Stärke der Belichtung nehmen ROSENBERG erzielte eine mehr als 600000fache Verstärkung des primären lichtelektrischen Stromes

Sehr große Genauigkeit erreicht man mit der lichtelektrischen Methode von H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF.[1] Da vor allem bei hochbelasteten

[1] ZS f. phys. Chem 100, 212 (1922)

Photozellen die Stromstarke nicht proportional der Lichtintensitat ist, weil Ermudungs- und Erholungserscheinungen auftreten, wird die Photozelle nur als Nullinstrument gebraucht. Die Anordnung ist insbesondere bei Messungen im Ultraviolett und bei Verwendung inkonstanter Lichtquellen (z. B. Quarzlampen) von Wichtigkeit. Die Meßanordnung zeigt Abb. 25. Das Bild der Lichtquelle L wird von dem Quarzkondensor C auf den Eintrittsspalt des Monochromators M geworfen. Das aus dem Okularspalt austretende divergente Lichtbundel wird durch die Quarzplatte P geteilt, jedes Einzelbundel dann, durch eine Quarzlinse parallel gemacht, auf die Photozellen Z_1 und Z_2 geworfen.[1] Der direkte Strahl geht auf dem Wege von der Quarzplatte zur Zelle Z_1 durch den meßbar verschieblichen Graukeil G, den Sektor S, sowie das zur Aufnahme des Absorptionsgefaßes bestimmte Kastchen K Der Platinpol der einen und der Alkalipol der anderen Zelle ist mit dem Faden des WULFschen Einfadenelektrometers E verbunden. Die Zellen erhalten ihre Belastung von den Hochspannungsbatterien B_1 und B_2 von je zirka 200 Volt. Zwischen Zelle und Batterie befindet sich je ein Schutzwiderstand W_1 bzw. W_2 von etwa 10000 Ω, die anderen Batterieenden sind uber Widerstände (50000 Ω) geerdet. Die Spannungen konnen von Element zu Element abgegriffen werden; ein an den letzten Pol der Batterie B_1 angeschlossener Akkumulator größerer Kapazitat ist durch einen Schiebewiderstand W_3 (300 Ω) kurzgeschlossen und ermoglicht so die Abnahme beliebig kleiner Spannungen. Die Elektrometerschneiden sind mit dem positiven bzw negativen Endpol der Batterien uber je einen Silitwiderstand (500000 Ω) verbunden (in der Abb. 25 nicht gezeichnet).

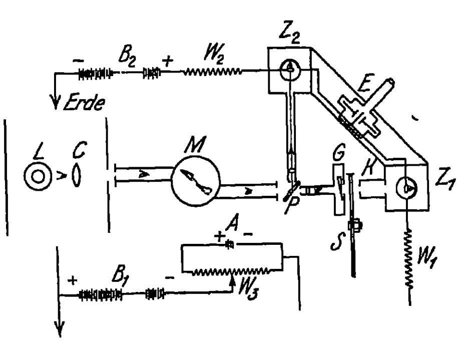


Abb. 25 Lichtelektrisches Photometer von H v HALBAN und K SIEDENTOPF Der Monochromator M erzeugt monochromatisches Licht, das bei P geteilt und z T. auf die Photozelle Z_2, z. T. nach Durchsetzen der in K befindlichen absorbierenden Substanz auf die Zelle Z_1 fällt Durch Schwächung der Intensität mittels des rotierenden Sektors S oder des Graukeils G werden die auf Z_2 oder Z_1 fallenden Intensitäten gleich gemacht

Die stets unter Belastung liegenden Zellen werden durch zwei Stunden langes Bestrahlen vorermudet. Zu Beginn der Messung wird der Keil auf die Stellung mit vollem Lichtdurchlaß geschoben und in das Kastchen K der Trog mit dem absorbierenden Stoff gesetzt. Hebt man die Erdung des Elektrometerfadens auf, so wird dieser im Sinne des starkeren der beiden Photostrome aufgeladen und lauft aus der Skala. Man andert jetzt die Belastung einer bzw. beiden Zellen so, daß Kompensation eintritt. Der Faden bleibt jetzt nach aufgehobener Erdung stehen, auch wenn die Intensitat der Lichtquelle L merklich schwankt. Hierauf wird der leere Trog (bei Losungen der Trog mit Lösungsmittel) in den Strahlengang gesetzt, der Sektor in Gang gebracht und der Ausschnitt solange verstellt, bis wieder kompensiert ist. Diese Kompensation kann auch mit einem Graukeil erfolgen. Diese Methode hat vor einer fruher ausgearbeiteten, bei der nur eine Zelle benutzt wird,[2] den Vorteil, daß sie auch bei inkonstanten Lichtquellen genaue Messungen erlaubt.

[1] Im U. V. am besten Na-Zellen oder K-Zellen Im sichtbaren Gebiet K-Zellen, siehe zum Beispiel H. GEITEL in ABDERHALDENS Handb d biol. Arbeitsmethoden Abt II., Teil 1, Berlin und Wien, 1921

[2] v HALBAN und GEIGEL, ZS f. phys. Ch 96, 214 (1920)

Eine nicht unbeträchtliche Fehlerquelle der lichtelektrischen Spektralphotometrie ist dadurch bedingt, daß die Empfindlichkeit der Alkalimetallflachen in verschiedenen Spektralgebieten sehr verschieden ist. Wenn es auf große Genauigkeit der Messungen ankommt, muß man daher sehr spektralreines Meßlicht verwenden. Da man bei einfacher spektraler Zerlegung meist zuviel Nebenlicht erhalt, das von der unvermeidlichen Zerstreuung in den Linsen und dem Prisma herruhrt, kann der dadurch bedingte Fehler durch eine zweite spektrale Zerlegung verringert werden. Die beim Arbeiten im ultravioletten Spektrum durch die Schwankungen des meist benutzten Al-, Cd-, Cu- oder Mg-Funkens verursachten Schwierigkeiten der Absorptionsmessung hat R. POHL,[1] ähnlich wie v. HALBAN durch Anwendung eines zweiten lichtelektrischen Photometers eliminiert Die in vielen Untersuchungen von R POHL bewahrte Anordnung zeigt Abb. 26 Sie besteht aus einem Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung,[2] und dem lichtelektrischen Photometer $Z_1 E_1$. Das zweite Photometer $Z_2 E_2$ dient zur Kontrolle der Konstanz des einfallenden Funkenlichtes und erlaubt, dessen Schwankungen in Rechnung zu stellen. Dazu wird die unvermeidliche Reflexion des Lichtes an der Prismenflache des zweiten Prismas benutzt

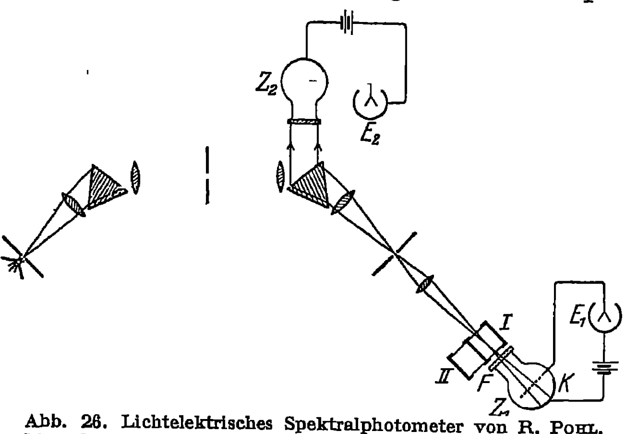


Abb. 26. Lichtelektrisches Spektralphotometer von R. POHL. Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung in Verbindung mit dem lichtelektrischen Photometer $Z_1 E_1$. Das Photometer $Z_2 E_2$ dient zur Ausschaltung von Schwankungen der Lichtquelle. I und II sind zwei Tröge mit Quarzfenstern zur Untersuchung von Lösungen I enthält die Lösung, II das Lösungsmittel

13. Absorptionsmessungen mit Thermosäule und Bolometer. Die Thermosaule, zuerst von MELLONI (1835) zu exakten Messungen der Warmestrahlung benutzt, wurde von H. RUBENS wesentlich verbessert. Sie besteht aus zwanzig hintereinander geschalteten Thermoelementen (Eisen-Konstantan) Abb. 27 zeigt sie im Langsschnitt, Abb. 28 im Querschnitt. Der innere, mit Ruß geschwarzte Messingzylinder B mit Fuß A hat zwei Schlitze c und c' und ist durch den Deckel D verschlossen, der den Elfenbeinrahmen F mit den Thermoelementen

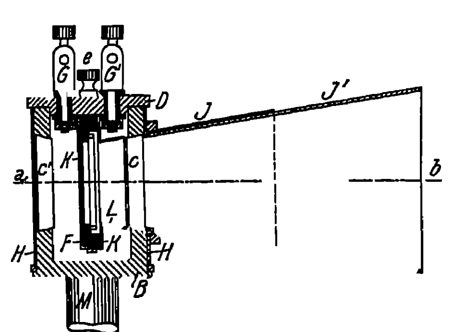


Abb 27 Lineare Thermosäule mit aufgesetztem Konus J und J'. Auf den Rahmen F sind die Thermoelemente aufgespannt, deren bestrahlte Lötstellen in der Achse des als Gehäuse dienenden Messingzylinders B angeordnet sind Die Schlitze c und c' sind durch Quarzplatten verschließbar. G und G' sind die Zuleitungsklemmen zum Galvanometer

[1] Naturw. 15, 433 (1927), s. a R. POHL, Nachr d. Gesellsch d. Wiss. Gott, Math -Phys. Kl. 1926

[2] Hergestellt von SPINDLER & HOYER, Mechanische und Optische Werkstatten, Gottingen Ein ähnlicher Monochromator wird von P. J KIPP & ZONEN, Delft (Holland), hergestellt.

tragt. H ist ein poliertes Metallrohr, das leicht um B drehbar ist, und zwei um 90⁰ voneinander entfernte Diaphragmen hat, von denen eins mit dem Konus J (in den nach Belieben ein zweiter J' eingesetzt werden kann) versehen ist. Der Durchmesser der Drahte ist 0,1 mm oder weniger Die geradzahligen (Silber-) Lotstellen, zu kleinen Plättchen von 0,5 bis 0,8 mm Durchmesser ausgehammert und berußt, liegen in der vertikalen Mittelebene des Rahmens, nur sie werden bestrahlt, alles andere Licht wird durch die Diaphragmen K und K' abgehalten. Der innere Widerstand der Säule beträgt bei dieser Konstruktion etwa 3,5 Ohm. Zur Messung muß ein empfindliches Galvanometer von etwa gleichem Widerstand benutzt werden. In Verbindung mit einem RUBENSschen Panzergalvanometer von 5 Ohm Widerstand und 3600 mm Ausschlag auf eine 1 m entfernte Skala pro 10^{-6} Amp. ergibt eine Temperatursteigerung von $2{,}2 \times 10^{-6}$ Celsiusgrad noch einen Ausschlag von 1 Skalenteil. COBLENTZ und LEISS verbesserten das Instrument durch Verwendung noch dünnerer Drahte, LEBEDEW, REINKOBER und JOHANSEN durch Einbau der Thermosaule in ein Vakuum von 0,001 mm Hg auf das 4,5fache bei Eisenkonstantan, 9,5fache bei Eisen-Wismut-Elementen.

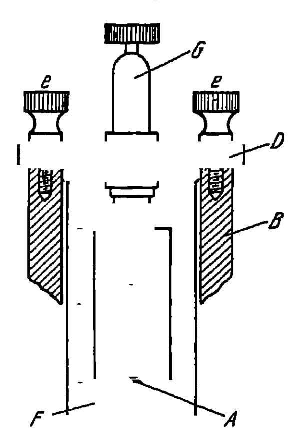


Abb 28. Lineare Thermosaule Auf den Rahmen F sind 24 Thermoelemente so aufgespannt, daß jede zweite Lötstelle in der Mitte des Rahmens liegt. Diese Lötstellen sind ausgehämmert und geschwärzt und dienen als Strahlungsempfänger

Das Maximum der Strahlungsempfindlichkeit einer Vakuumthermosäule erhalt man, wenn

1. der Widerstand des Galvanometers gleich dem der Thermosaule ist;

2 die Radien der beiden Drahte jedes Thermoelementes so groß gewahlt werden, daß das Verhältnis Warmeableitung zu elektrischem Widerstand in beiden gleich groß ist, und

3 der Warmeverlust durch Leitung gleich dem Warmeverlust durch Strahlung ist Unter Zugrundelegung dieser Bedingungen laßt sich nach JOHANSEN[1] das Optimum der Drahtdurchmesser r_1 und r_2 der beiden Drahte 1 und 2 berechnen. Sei O die geschwarzte Oberflache der Lotstelle in cm², l die Lange der Drahte in cm, a_1 und a_2 das Warmeleitvermogen von 1 bzw 2 in cal/cm² sec Celsiusgrad, k_1 bzw. k_2 das elektrische Leitvermogen in Ohm⁻¹ cm⁻¹ und A eine Konstante, fur die man 1,5 . 10⁻⁴ zu setzen hat, wenn die Vorderseite der Lotstelle schwarz, die Hinterseite blank ist. Dann gilt

$$r_1 = \sqrt{\frac{\frac{O}{\pi} . A \, l}{a_1 + a_2\sqrt{\frac{a_1 \, k_1}{a_2 . k_2}}}} \quad \text{bzw.} \quad r_2 = \sqrt{\frac{\frac{O}{\pi} . A \, l}{a_2 + a_1\sqrt{\frac{a_2 \, k_2}{a_1 \, k_1}}}} .$$

Die unter Beachtung dieser Richtlinien gebauten Thermosaulen sind so empfindlich, daß man statt eines Panzergalvanometers bequemere Drehspulengalvanometer zur Messung benutzen kann. Die Eichung geschieht mit der HEFNER-Lampe, indem man den Ausschlag des Galvanometers bei Bestrahlung der Thermosaule mißt Wird die Thermosaule beim Gebrauch durch eine Quarzplatte geschutzt, so muß die Schwachung der Strahlung durch sie gesondert bestimmt werden. Nach den Messungen von GERLACH[2] ist die von einer HEFNER-

[1] Ann. d. Phys (4), 33, 517 (1910).
[2] Phys. ZS 14, 577 (1910)

Lampe in 1 m Abstand ausgesandte Strahlungsenergie pro Sekunde gleich $22{,}6 \cdot 10^{-6}$ g-cal/(cm²sec).

Abb 29 zeigt eine einfachere Ausführungsform der Hefner-Lampe. Sie wird mit Amylacetat, das durch einen Docht der Flamme zugeführt wird, gespeist. Der Docht füllt den ganzen Innenraum eines Neusilberröhrchens *a* (Abb. 30) von 8 mm innerem, 8,3 mm äußerem Durchmesser und 25 mm freistehender

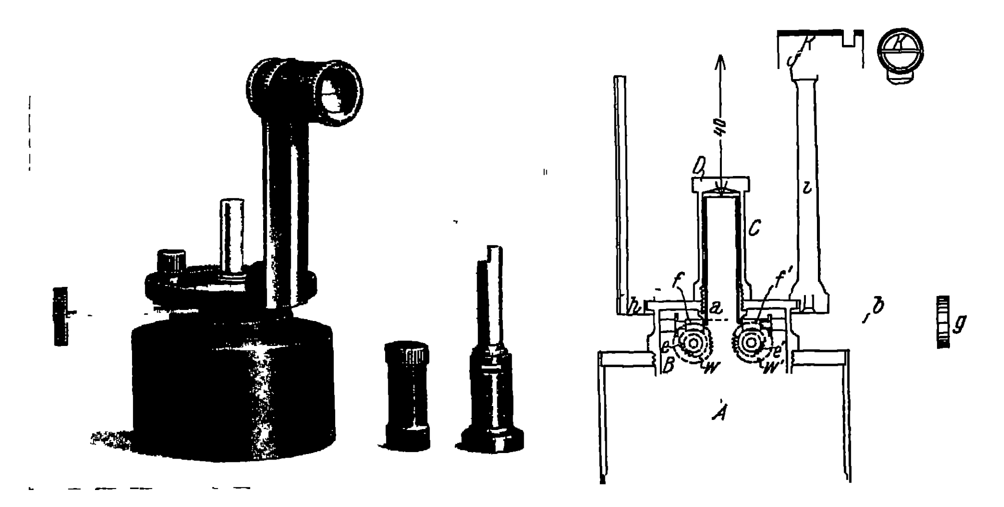


Abb. 29. Hefner-Lampe

Abb 30 Hefner-Lampe

Länge aus Die Flammenhöhe, die genau 40 mm betragen muß, kann man mit Hilfe einer auf der Säule *i* befestigten Camera obscura *K*, die in ihrer Mitte eine horizontale Marke hat, dauernd kontrollieren Die Dochthöhe muß so reguliert werden, daß die Flammenspitze gerade bis zur Marke reicht Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt übernimmt Prüfungen der Hefner-Lampen auf 1% Genauigkeit. Die Methoden zur Handhabung nach den Vorschriften der Reichanstalt sind in der ZS. f. Instr. 13, 257 (1893) ausführlich angegeben. Den Einfluß des Barometerstandes *b*, des Partialdruckes des Wasserdampfes *x* und der Kohlensäure x_1 in der Atmosphäre stellte Liebenthal[1] durch die Formel

$$J = 1{,}049\,(1 - 0{,}0053\,x)\,(1 - 0{,}00072\,x_1) + 0{,}00011\,(b - 760)$$

dar (J = Lichtstärke in HK). In einer neueren Untersuchung von Boltzmann und Basch[2] wurde der Einflußkoeffizient des Luftdruckes statt 0,00011 zu 0,0004 gefunden, in Übereinstimmung mit Messungen englischer Forscher. Die spektrale Energieverteilung der horizontalen Hefner-Lampenstrahlung in 1 m Entfernung für das sichtbare Gebiet ist nach Ångström[3] in der folgenden Tabelle angegeben. Die Werte von 0,50 μ an abwärts sind durch Extrapolation gewonnen

Um Thermosäulen mit möglichst großer bestrahlter Fläche zu haben, kann man nach Paschen[4] und Gerlach[5] die Strahlung auf ein sehr dünnes, geschwärztes Metallblech leiten. Die durch die Absorption der Strahlung ver-

[1] ZS. f Instr. 15, 157 (1895).
[2] ZS. f. techn. Phys. 4, 7 (1923).
[3] Phys ZS. 5, 456 (1904).
[4] Ann. d. Phys. (4) 33, 736 (1910).
[5] Ann. d. Phys. (4) 38, 1 (1912)

Tabelle 6

Spektrale Energieverteilung der horizontalen HEFNER-Lampenstrahlung in 1 m Entfernung

Wellenlänge in μ	Strahlung in cal/cm² sec	Wellenlänge in μ	Strahlung in cal/cm² sec
0,78	23,6 × 10⁻⁷	0,58	3,23 × 10⁻⁷
0,76	20,6	0,56	2,37
0,74	17,9	0,54	1,69
0,72	15,2	0,52	1,17
0,70	12,8	0,50	0,78
0,68	10,6	0,48	0,50
0,66	8,74	0,46	0,30
0,64	6,99	0,44	0,17
0,62	5,53	0.42	0,09
0,60	4,27	0,40	0,05

ursachte Erwärmung wird durch eine etwa ½ mm hinter dem Strahlungsempfänger montierte Thermosäule gemessen. GERLACH benutzte eine Eisenkonstantansäule, die der Konstruktion von PASCHEN nachgebildet war. Da sich eine ähnliche Thermosäule bei photochemischen Arbeiten[1] bewährt hat, sei sie im folgenden kurz beschrieben. Die einzelnen Thermoelemente (bei GERLACH 0,1 mm dicker Fe-Draht, 0,08 mm dicker Konstantandraht, zu beziehen von W. C. HERAEUS, Hanau) sind hintereinander geschaltet, und zwar so, daß die Konstantandrähte (in Abb. 31 punktiert gezeichnet) so lang bemessen sind, daß die nicht bestrahlten, auf konstanter Temperatur gehaltenen Lötstellen in einer Reihe (links und rechts) liegen. Die mittleren Lötstellen, die ihre Strahlung von dem erwärmten Blechstreifen erhalten, sind gleichmäßig auf der vom Blechstreifen überdeckten Fläche angeordnet. (Diese Fläche war bei GERLACH etwa 0,3 × 3 qcm, bei der von G. KORNFELD benutzten Thermosäule 1 × 6 qcm groß.) Als Strahlungsempfänger eignet sich ein mit Platinmohr überzogener Manganinblechstreifen von etwa 2 mm Dicke wegen seines geringen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und weil Manganin geringe Thermokräfte gegen Kupfer gibt. Es müssen nämlich, da die Eichung dieser Thermosäule zweckmäßig auf elektrischem Wege erfolgt, an den in der

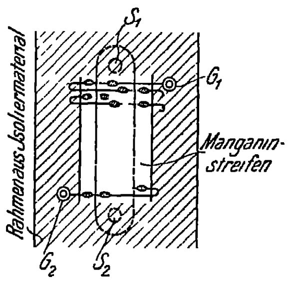


Abb. 31. Flächenthermosäule. Die gestrichelte Linie gibt den Umriß des als Strahlungsempfänger dienenden Manganinblechstreifens an. Jede zweite Lötstelle der Thermosäule ist hinter dem Manganinstreifen angeordnet. Es sind nur die ersten und die letzten Thermoelemente gezeichnet. G_1 und G_2 sind die Zuführungen zu den Thermoelementen, S_1 und S_2 die Zuführungen zu dem Manganinstreifen.

Abbildung gestrichelt gezeichneten Manganinstreifen bei S_1 und S_2 Kupferzuleitungen angelotet werden, mittels deren er in einen Eichstromkreis eingeschaltet werden kann. Zur Eichung schickt man einen mit einem Milliampèremeter gemessenen Strom von I Ampère durch den Streifen, dessen Widerstand w sei. Damit kennt man die ihm zugeführte, in Wärme verwandelte Energie $E = 0{,}24 \cdot I^2 \, w$ cal/sec. Den durch die Erwärmung hervorgerufenen Thermostrom mißt man mit dem an G_1 und G_2 angeschalteten Spiegelgalvanometer. Nachdem die Abhängigkeit der Ausschläge von den dem Meßstreifen

[1] G. KORNFELD, ZS. f. wiss. Phot. 21, 66 (1921).

mitgeteilten Energiebeträgen ermittelt ist, gibt der Ausschlag des Galvanometers direkt die absolute Größe der Energie einer Strahlung an, die auf den Strahlungsempfanger fallt.[1]

Beim Bolometer wird die Widerstandsänderung, die ein dunner Draht oder Blechstreifen durch die bei der Bestrahlung entstehende Erwärmung erfährt, zur Energiemessung benutzt. Eine Platinfolie von wenigen μ Dicke,[2] nach Art des Streifens Abb. 32 geschnitten und mit Petroleumruß oder Platinschwarz uberzogen, ist auf einem Rahmen aufgekittet. Die Widerstandsanderung wird mit der WHEATSTONEschen Brucke gemessen. Die durchschnittliche Empfindlichkeit guter Bolometer-Galvanometerkombinationen betragt etwa $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad pro 1 mm Ausschlag bei einer Empfindlichkeit des Galvanometers von $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro 1 mm Ausschlag.[3] LANGLER[4] und PASCHEN[5] erreichten bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad Temperaturempfindlichkeit Die WHEATSTONEsche Brucke arbeitet dann am besten, wenn die vier Bruckenzweige und das Galvanometer gleichen Widerstand haben. Um ein langes Wandern der Galvanometerskala durch das Fernrohr zu vermeiden, verursacht durch die ungleichmaßige Erwarmung der Bolometerzweige, macht man zweckmaßig zwei benachbarte Brückenzweige, eventuell auch alle vier, einander nicht nur in bezug auf den Widerstand, sondern auch bezuglich Oberflache, Gestalt usw. gleich. Nur dann ist die Bruckennullstellung fur alle Stromstarken dieselbe. R. v. HELMHOLTZ verwandte vier Bolometer[6] und bestrahlte gleichzeitig zuerst zwei diagonal gegenuberliegende Zweige der Bruckenanordnung und dann ebenso die beiden anderen. Er erhielt so als Summe der beiden entgegengesetzten Ablenkungen einen viermal so großen Ausschlag wie bei Bestrahlung nur eines Zweiges Gewohnlich ordnet man zwei Bolometer so hintereinander an, daß die hinteren Platinstreifen in die Zwischenraume der vorderen fallen. Die Eichung des Bolometers geschieht entweder durch eine bekannte Strahlung (HEFNER-Lampe) oder indem das Bolometer durch eine bekannte elektrische Energie geheizt wird, also durch Erhohung des Meßstromes.[7] Die Widerstandsanderung des Bolometers bei Bestrahlung kann durch den Ausschlag des Galvanometers, der durch die Bestrahlung verursacht wird, gemessen werden oder auch dadurch, daß man die Widerstandsanderung kompensiert

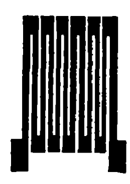


Abb 32 Bolometerstreifen

Den ersten Weg schlug E. WARBURG[8] bei seinen Untersuchungen uber den „Energieumsatz bei photochemischen Vorgangen in Gasen" ein, seine bolometrische Anordnung ist in Abb. 33 skizziert. B' ist der Widerstand des bestrahlten, B'' der des unbestrahlten Zweiges. Jedes Bolometer besteht aus zwei Rahmenpaaren, die so hintereinander montiert sind, daß die Zwischenraume des einen von den Streifen des anderen gerade uberdeckt werden. Je zwei in dieser Weise hintereinander geschaltete Rahmen bilden einen Bolometer-

[1] Thermosaulen konnen von den Firmen CARL ZEISS, Jena, KIPP & ZONEN, Delft in Holland, und Dr. R. HASE, Hannover [vgl ZS. f. Physik 15, 52 (1923)] bezogen werden.

[2] Herstellung s bei LUMMER und KURLBAUM, Wied Ann. 46, 204 (1892)

[3] S. Zusammenstellung bei COBLENTZ, Bull Bur of Standards, 4, 418 (1908)

[4] Ann. of Astrophys. Obs 16, 191 (1881)

[5] Wied. Ann 48, 272 (1893)

[6] Licht- und Warmestrahlung verbrennender Gase, Berlin 1889.

[7] KURLBAUM, Wied. Ann. 65, 746 (1898) A. PAALZOW und H RUBENS, Wied Ann. 37, 529 (1889) G LEIMBACH, Diss Gottingen 1909. Ann. d Phys (4) 33, 308 (1910)

[8] E WARBURG, Sitzungsber Berl. Akad. 1914, 872.

zweig. Die Widerstande R' (100 Ohm) und r' (5000 bis 8000 Ohm) sind einander parallel geschaltet, durch Variation von r' kann der Brückenstrom auf Null gebracht werden. R'' ist ein Widerstand von 108,7 Ohm. Die Brucke besteht aus einem Panzergalvanometer G(10,6 Ohm) und einem vorgeschalteten veranderlichen Widerstand Z (0 bis 1200 Ohm), durch den die Galvanometerempfindlichkeit geandert wird. Die ganze Anordnung wird von einem Akkumulator gespeist. Durch Änderungen seiner EMK und durch die mit der Temperatur sich andernde Gleichgewichtslage des stromlosen Galvanometers andert sich die Empfindlichkeit der bolometrischen Anordnung, die durch $x = d\xi/dB'$ definiert ist. ξ ist der durch den Galvanometerzweig fließende Strom, dB' die Änderung von B'. Es muß also die bei einer gewissen Empfindlichkeit x_1 vorgenommene Eichung auf eine beliebige andere Empfindlichkeit x_2 reduziert werden konnen Dies geschieht, indem man die durch Zuschalten von 0,1 Ohm in den Zweig R'' entstehende Galvanometerablenkung s (bei einem bestimmten Widerstand des Bruckenzweiges) der Empfindlichkeit proportional setzt. Ist s_0 dieser Ausschlag bei der Eichung mit der HEFNER-Lampe, s_1 beim photochemischen Versuch, a_λ der bei der Empfindlichkeit s_1 durch die Bestrahlung hervorgebrachte Ausschlag und a_{s_0} der bei der Eichung von der HEFNER-Lampe verursachte Ausschlag, so fallt auf das Bolometer wahrend des Versuches pro Sekunde die Strahlungsenergie

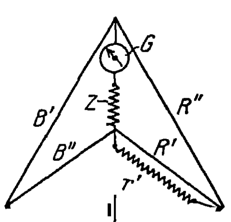


Abb 33 Bolometrische Anordnung von E WARBURG. B' bestrahltes, B'' unbestrahltes Bolometer. R' und R'' bekannte Widerstände

$$E = E_0 \cdot \frac{a_\lambda \quad s_0}{a_{s_0} \cdot s} \, [g \text{ cal}],$$

wenn E_0 die in der Sekunde bei der Eichung auf das Bolometer fallende Strahlungsenergie in g-cal ist ($E_0 = 22{,}6 \times 10^{-6}$ g-cal/qcm/sec in einer Entfernung von 1 m von der HEFNER-Lampe).[1]

Anstatt die Galvanometerausschlage direkt als Maß der auf das Bolometer fallenden Strahlungsenergie zu nehmen, kann man auch, wie O. WARBURG und NEGELEIN,[2] den Ausschlag durch einen gemessenen Widerstand kompensieren und damit den Bruckenstrom ξ auf Null bringen. Abb. 34 zeigt die Anordnung von O. WARBURG und NEGELEIN [3] R ist ein Widerstand, durch den die Empfindlichkeit des Galvanometers variiert wird, G ein Galvanometer, K der Kompensationswiderstand. Befindet sich die HEFNER-Lampe bei der Eichung in 1 m Entfernung von der Blendenoffnung des Bolometers und werden g qcm der Streifen bestrahlt, so fallt pro Sekunde die Strahlungsenergie g 22,6 $\times$ 10^{-6} cal auf das Bolometer.[4]

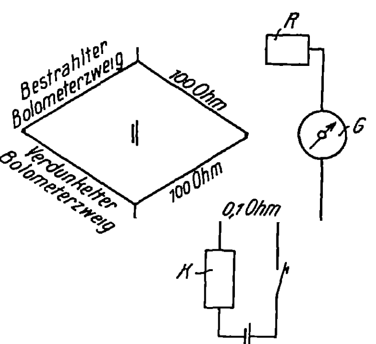


Abb 34 Bolometeranordnung von O WARBURG Der Brückenstrom wird durch Änderung des Widerstandes K in einem Kompensationskreis auf Null gebracht

Mussen W Ohm in den Kompensationskreis gelegt werden, um bei verdunkeltem Bolometer das Galvanometer auf Null zu bringen, und sind ω Ohm zur Kompensation des Ausschlages bei Bestrahlung erforderlich, so ist die Strahlungsenergie

[1] W. GERLACH, Phys Zeitschr. 14, 577 (1913).

[2] ZS f. phys Chem 102, 235 (1922).

[3] Von E. WARBURG, HUPKA und MULLER, Ann d. Phys. (4) 40, 609 (1913) angegeben

[4] W GERLACH, l c

$$E = \frac{W}{\omega} \; g \,.\, 22{,}6 \times 10^{-6}\,\text{cal/sec.}$$

Diese Formel gilt aber nur, wenn die Zimmertemperatur und die Spannung der Akkumulatoren bei Versuch und Eichung dieselben sind. Ist dagegen

t die Zimmertemperatur bei der Eichung,
t' „ „ beim Versuch,
V_B „ Spannung des Bruckenakkumulators bei der Eichung,
V_B' „ „ „ „ beim Versuch,
V_K „ „ „ Kompensationsakkumulators bei der Eichung,
V_K' „ „ „ „ beim Versuch,

so ist

$$E = \frac{W}{\omega\left(1 + 0\,01\,\frac{t - t'}{3}\right)} \cdot \frac{V_{K'}}{V_K} \cdot \frac{V_B}{V_{B'}}.$$

Wenn das Bolometer durch eine Quarzplatte verschlossen ist, so muß diese wahrend der Eichung entfernt werden Wird das Quarzfenster bei den Versuchsmessungen wieder eingesetzt, so ist die Messung von E zu korrigieren, indem man die Reflexion an der Grenzflache Quarz-Luft und eventuell die Absorption im Quarzfenster bestimmt

III. Chemische Wirkungen des Lichtes vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie

14. Die Wirkung stehender Wellen. Die BOHRsche Theorie der Lichtabsorption hat sich bei der Deutung vieler photochemischer Vorgange, wie in Kapitel IV ausgefuhrt werden wird, hervorragend bewahrt. Aber bei der Erklarung einer Gruppe photochemischer Erscheinungen mußte sie notwendig versagen, bei jenen Vorgangen namlich, bei denen die Erscheinung der Interferenz des Lichtes eine Rolle spielt, also allen jenen Phanomenen, welche die klassische Theorie durch die Wellennatur des Lichtes erklarte. Die Außerung der Wellennatur bei photochemischen Vorgangen erkannte zuerst ZENKER,[1] der mit Hilfe der Undulationstheorie die BECQUERELsche Farbenphotographie erklarte BECQUEREL hatte, auf den auch von GOETHE in seiner Farbenlehre erwahnten Versuchen von SEEBECK mit Chlorsilberpulver fußend, farbige Photographien des Spektrums hergestellt, indem er eine metallische Silberplatte mit einer dunnen Silberchloridschicht uberzog und darauf ein Spektrum entwarf. Er erhielt schone Reproduktionen des Spektrums, die nur daran litten, daß sie verganglich waren, weil er kein Fixiermittel fand Eine Deutung der Farbenwiedergabe gelang ZENKER Nach ihm wird der Lichtstrahl, der in die Silberchloridschicht eindringt, von dem Silberspiegel wieder zuruckgeworfen Auf diese Weise werden in der Schicht stehende Wellen erzeugt Nimmt man an, daß die großte chemische Wirkung in den Bauchen der Wellen stattfindet, so mussen im monochromatischen Licht Lamellen aus den Zersetzungsprodukten entstehen, die voneinander den Abstand einer halben Wellenlange haben Die Richtigkeit der ZENKERschen Theorie konnte O. WIENER[2] experimentell beweisen. Um die Orte der Knoten deutlich getrennt von denen der Bauche nachweisen zu konnen, brachte WIENER ein nur $^1/_{30}$ Lichtwellenlange dickes, auf Glas aufliegendes Chlorsilberkollodiumhautchen so vor eine gute Metallspiegel-

[1] W ZENKER, Lehrbuch der Photochromie. Berlin 1868.
[2] Wied Ann d Phys 40, 203 (1890)

fläche, daß es mit ihr einen sehr kleinen Winkel bildete und belichtete es mit intensivem Licht. Die lichtempfindliche Schicht durchschnitt also die Ebene der Bäuche und Knoten in einem System äquidistanter Geraden, die um so größeren Abstand voneinander hatten, je kleiner der Winkel zwischen Spiegel und Kollodiumhäutchen war. Nach der photographischen Entwicklung zeigte das Häutchen tatsächlich dieses System von Geraden.[1] Dieses Ergebnis ist in doppelter Hinsicht von Interesse: Es zeigt nicht nur, daß eine photochemische Wirkung auch noch in so dünnen Schichten möglich ist, sondern auch, daß für die chemische Wirkung entweder nur der magnetische oder nur der elektrische Vektor maßgebend ist. Die Knoten und Bäuche des elektrischen und magnetischen Vektors liegen nämlich gerade abwechselnd, die Knoten des einen liegen auf den Bäuchen des anderen Vektors. Wären also beide Vektoren wirksam, so hätte WIENER auf photochemischem Wege überhaupt keine stehenden Wellen nachweisen können. Nun lehrt aber die elektromagnetische Lichttheorie, daß bei der Reflexion an einem ebenen Spiegel der elektrische Vektor im Spiegel

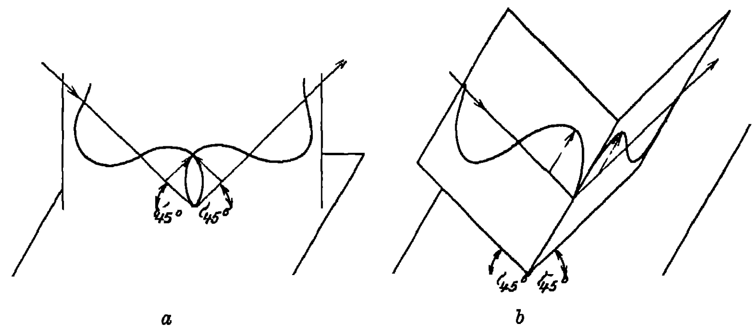


Abb. 35. Reflexion einer elektromagnetischen Welle, deren elektrischer Vektor in der Einfallsebene — Fall *a* — und senkrecht zur Einfallsebene — Fall *b* — liegt. Im Falle *a* entstehen keine Knoten und Bäuche wie im Falle *b*

selbst einen Knoten, der magnetische dagegen einen Wellenbauch hat. Anderseits fand WIENER bei Reflexion an Glas und Metall am Spiegel ein Minimum photochemischer Wirkung. Man erhält also das interessante Ergebnis, daß der elektrische Vektor die photochemische Wirkung hervorruft. Noch deutlicher beweist dies ein anderer Versuch von WIENER. Als er mit Licht, das unter 45⁰ auf den Spiegel auffiel, die Bildung stehender Wellen untersuchte, erhielt er sie dann besonders deutlich, wenn die Polarisationsebene (des magnetischen Vektors) in der Einfallsebene des Spiegels lag. Dagegen verschwand die Wirkung vollkommen, wenn die Polarisationsebene (des magnetischen Vektors) des einfallenden Lichtes senkrecht zur Einfallsebene stand. Daraus muß man schließen, daß der die photochemische Wirkung hervorrufende Vektor der senkrecht zur Polarisationsebene (des magnetischen Vektors) liegende ist, denn stehende Wellen können sich nur dann bilden, wenn die Lichtvektoren der auffallenden und reflektierten Welle einander parallel sind, sind sie senkrecht zueinander, so kann keine Interferenz eintreten (vgl. Abb. 35).

Praktisch hat LIPPMANN die stehenden Wellen dazu benutzt, farbige Photographien herzustellen. Als lichtempfindliche Schicht benutzte er eine durch-

[1] P. DRUDE und W. NERNST (Wied. Ann. 45, 460 (1892)) haben eine ähnliche Interferenzerscheinung auch bei der Fluoreszenzwirkung in einer dünnen Gelatineschicht, der Fluoreszein zugesetzt war, nachgewiesen. Die Schicht leuchtete in äquidistanten grünen Streifchen.

sichtige und kornlose jod- und bromsilberhaltige Kollodiumalbuminschicht, die er auf Quecksilber legte, das den Spiegel bildete. Entwirft man auf der Platte ein Spektrum, so erblickt man nach dem Entwickeln und Fixieren der photographischen Platte annähernd wieder die Spektralfarben. In der photographischen Schicht werden an den Stellen, an denen sie mit der Wellenlange λ (Wellenlange in der Schicht) belichtet wurde, in Abständen von $\frac{1}{2}\lambda$ Silberschichten ausgeschieden. Betrachtet man diese Schichten im weißen Licht, so werden die Lichtwellen an jeder Silberschicht mit einer gewissen Intensitat reflektiert. Die Reflexionen ergeben aber nur für jene Wellen übereinstimmende Phase und daher maximale Verstarkung, deren Wellenlange gleich λ, $\lambda/2$ oder $\lambda/3$ usw ist. Daher erscheint eine grunbelichtete Stelle im weißen Licht wesentlich grun, die Wellenlangen $\lambda/2$ und $\lambda/3$ liegen im unsichtbaren Ultraviolett, dagegen kann eine mit Ultrarot belichtete Stelle (sofern die Platte für Ultrarot sensibilisiert war) violett erscheinen, weil eine Welle mit der halben Wellenlange des kurzwelligen Ultrarot zum violetten Spektralbereich gehort.[1]

Haucht man eine solche Photographie an, so quillt die Schicht auf. Die reflektierenden Ebenen bekommen großere Abstände und infolgedessen verschiebt sich die Farbe nach dem roten Ende. Betrachtet man die Platte unter schiefem Einfallswinkel, so verschieben sich die Farben nach dem violetten Ende, weil die Phasendifferenz Δ zweier an zwei Flachen reflektierten Strahlen dem Kosinus des Winkels zwischen dem Strahl und der Normalen der Lamellenebene proportional ist. Bei schiefen Betrachtungswinkeln wird daher Δ kleiner. Da der Brechungsindex der Plattenschicht aber ziemlich groß ist (etwa 1,5), die einfallenden Strahlen daher auch bei fast streifendem Eintritt noch stark nach innen gebrochen werden, ist die Verschiebung der Farben nach dem Violett geringer als im ahnlichen Falle der NEWTONschen Ringe.

Statt der lichtempfindlichen Silberhaloidschicht hat man auch mit Erfolg versucht, Chromgelatineplatten zu verwenden. Durch die Wirkung der stehenden Wellen bilden sich Lamellen, die sich dadurch auszeichnen, daß sie weniger quellbar sind als die Zwischenschichten.

Der von O. WIENER erbrachte Nachweis, daß nur der elektrische Vektor photochemisch wirksam ist, laßt vermuten, daß unter geeigneten Bedingungen Licht verschiedenen Polarisationszustandes oder verschiedener Polarisationsrichtung besondere photochemische Wirkungen hervorbringen muß. Diese Bedingungen wurden z. B. bei pleochroitischen, photochemisch empfindlichen Kristallen erfullt sein, da bei diesen die Absorption fur verschieden polarisiertes Licht in verschiedenen Kristallrichtungen verschieden und die absorbierenden Molekule nicht frei beweglich sind. Tatsachlich machte WEIGERT derartige Beobachtungen an pleochroitischen Kristallen im Anschluß an frühere Untersuchungen von MARCKWALD, STOBBE, PADOA u. a. W. MARCKWALD[2] beobachtete zuerst Erscheinungen, die man als Phototropie bezeichnet· Eine Reihe von organischen Verbindungen erleiden durch Belichten Farbanderungen, die im Dunkeln, besonders beim Erwarmen, wieder zuruckgehen. MARCKWALD erkannte, daß die Farbanderungen auf den kristallisierten Zustand beschrankt sind, also in Losungen oder Schmelzen ausbleiben. H STOBBE[3] entdeckte, daß die Ruckverwandlung durch diejenigen Wellenlangen beschleunigt wird, die von dem verfarbten Kristall absorbiert werden. Man kann also zwei Spektralgebiete unterscheiden· das erregende und das aufhellende. Phototropieerscheinungen

[1] K FORSTERLING, Zur Theorie der LIPPMANNschen Farbenphotographie Phys ZS 14, 265, 1913, 15, 225 und 940, 1914

[2] ZS f phys Chem 30, 143 (1899)

[3] Lieb Ann 359, 1, 1908; Handw d. Naturw, Artikel „Phototropie".

zeigen z. B. das gelbe Chlorhydrat des Chinochinolins, das im Licht grun gefarbt wird, und das farblose β-Tetrachlor-α-Ketonaphtalin, das im Licht rotviolett wird. Andere Beispiele sind das Salicylidennaphthylamin, $HO—C_6H_4—$ $—CH = N—C_{10}H_7$, mehrere Fulgide, Stilbenderivate usw.

WEIGERT untersuchte eingehender das feste β-Tetrachlor-α-Ketonaphtalin und stellte fest, daß der rhombische bipyramidale Kristall (Abb. 36) pleochroitisch ist: Photographiert man das Absorptionsspektrum des unerregten Kristalles mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor in der Richtung der c-Achse des Kristalles schwingt, so erhalt man zwei deutliche Absorptionsbanden, deren Maxima bei etwa 395 $\mu\mu$ und 375 $\mu\mu$ liegen. Abb. 37 zeigt die Abhangigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlange Liegt dagegen der elektrische Vektor senkrecht zur c-Achse, so erhalt man im unerregten Zustand eine von 420 $\mu\mu$ an steil ansteigende, nach kurzen Wellen sich erstreckende Absorptionsbande, die viel starker ist, als die erwahnten Banden bei 395 $\mu\mu$ und 375 $\mu\mu$. Die Erregung (Verfarbung) des Kristalles findet nur im kurzwelligen Spektralgebiet statt, und zwar ist sie, wenn der elektrische Vektor parallel c liegt, trotz schwacherer Absorption starker als wenn der elektrische Vektor des erregenden Lichtes senkrecht zu c schwingt. Durch die Erregung andert sich die Absorption fur parallel c (elektrischer Vektor) polarisiertes Licht nicht, wohl aber fur das senkrecht dazu schwingende: Es tritt eine Absorptionsbande im Gelbgrunen auf (Abb. 38). Die von selbst eintretende Aufhellung des verfarbten Kristalls kann durch Erwarmung oder Bestrahlung mit gelbgrunem

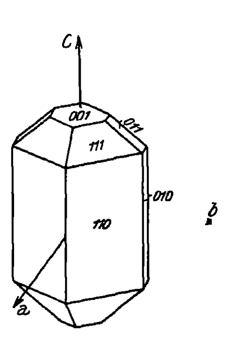


Abb 36. Kristall von β-Tetrachlor-α-Ketonaphtalin

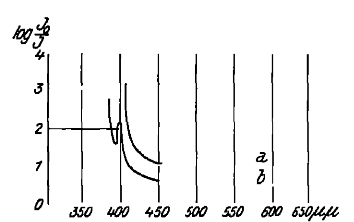


Abb 37 Abhangigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlange bei einem Kristall von β-Tetrachlor-α-Ketonaphthalin Unerregter Kristall Kurve a Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor ⊥ c Achse schwingt, Kurve b Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor ‖ c schwingt

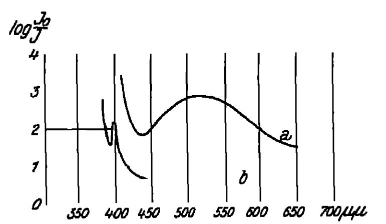


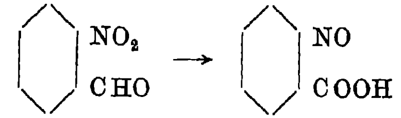
Abb. 38. Abhangigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlange bei einem Kristall von β-Tetrachlor-α-Ketonaphthalin Erregter Kristall Kurve a Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor ⊥ c Achse schwingt, Kurve b Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor ‖ c schwingt

Licht erreicht werden, wirksam ist aber in Ubereinstimmung mit dem GROTTHUS-DRAPERschen Gesetz nur dasjenige Licht, dessen elektrischer Vektor senkrecht zu c schwingt Das Achsenverhaltnis des Kristalles bleibt auch bei sehr starker Erregung praktisch konstant und die LAUE-Diagramme ergeben keinen Unterschied zwischen erregtem und unerregtem Zustand. In Losungen tritt die Phototropie nicht auf.

WEIGERT erklarte seine Versuche durch Atomverschiebungen innerhalb des Molekuls, welche durch die Strahlungsabsorption bewirkt werden. Die Verschiebungen sollen durch Beeinflussung der benachbarten Molekule das Auf-

treten einer neuen, vorher nicht vorhandenen Absorptionsbande zur Folge haben Wird dann bei der Aufhellung Licht absorbiert, das in den Bereich dieser neuen Absorptionsbanden fallt, so finden wieder Verschiebungen statt, welche die Verfarbung rückgangig machen.

M. PADOA[1] fand bei festen Kristallen des Nitrobenzaldehyds $C_6H_4\begin{smallmatrix}NO_2\\ COH\end{smallmatrix}$ eine ähnliche Wirkung des polarisierten Lichtes. Bei Belichtung wandeln sich diese Kristalle in o-Nitrosobenzoesaure um·



Diese Reaktion wurde von G. CIAMICIAN und P SILBER[2] entdeckt und spater von A. KAILAN sowie WEIGERT und seinen Schulern naher untersucht. Nach PADOA ist die Geschwindigkeit der Umwandlung je nach der Orientierung des Kristalles zur Polarisationsebene des wirksamen Lichtes verschieden. Man kann mit WEIGERT[3] annehmen, daß die Reaktion nur bei einer solchen Lage des Kristalles eintritt, bei der z B. die Richtung der Molekule so ist, daß der elektrische Vektor des wirksamen Lichtes eine Komponente senkrecht zur Verbindungslinie der C- und O-Kerne der Carbonylgruppe hat.[4]

Die schon erwahnte von SEEBECK beobachtete Farbanpassung vorbelichteten Halogensilberpulvers war der Ausgangspunkt der Untersuchungen von BECQUEREL, ZENKER und WIENER. So befruchtend auch der ZENKERsche Gedanke war, die BECQUERELschen auf spiegelnder Unterlage hergestellten Farbenphotographien durch die Wirkung stehender Wellen zu erklaren, so unterliegt es doch keinem Zweifel, daß ZENKERS Erklärung die SEEBECKschen Farbenphotographien nicht umfaßt Die von CAREY LEA zuerst grundlich untersuchten, vorbelichteten Halogensilberschichten, von ihm Photohaloide genannt, mussen als kolloide Gebilde, feste Sole, bezeichnet werden. Das Dispersionsmittel ist das Silberhaloid, die disperse Phase fein verteiltes Silber. Dies laßt sich z. B dadurch beweisen, daß man ein Gemisch von Silbersol mit Chlorsilbersol koaguliert. Man erhalt dann einen Körper, der dieselben Eigenschaften wie die Photohaloide besitzt. Ähnliche feste Sole, also kolloide Verteilungen eines Metalls in einem seiner Metallsalze, sind durch die Untersuchungen von R. LORENZ und W. EITEL bekannt geworden, die sogenannten Pyrosole. WEIGERT[5] entdeckte, daß die Photohaloide, besonders das Photochlorid, nicht nur wie schon langer bekannt, sich der Farbe des Lichtes anpassen, mit dem man sie beleuchtet, sondern, daß dem Photochlorid auch die Polarisationsrichtung des erregenden Lichtes eingepragt werden kann. Die Versuche wurden in fol-

[1] R Acad dei Linc. (5), 28, 372 (1919)
[2] Ber. d. deutsch. Chem Ges 35, 2040 (1901)
[3] F. WEIGERT und L BRODMANN, ZS f phys. Chem 120, 24 (1926).
[4] Über eine Anwendung dieser Vorstellung auf die Deutung der Umwandlungsgeschwindigkeit im gelosten Zustand s. F WEIGERT und L BRODMANN, l c ; vgl. auch S 74.
[5] F WEIGERT, Ber d Deutsch. phys Ges 21, 479, 615, 623 (1919), ZS f Phys 2, 1 (1920); 3, 347 (1920), 5, 410 (1921), Ann d. Phys (4) 63, 681 (1920), Koll.-ZS 28, 115 (1921), F WEIGERT und H POHLE ibid 28, 153 (1921)

gender Weise angestellt Glasplatten, die mit einer dünnen Schicht einer Emulsion von Silberchlorid in Gelatine überzogen waren, wurden getrocknet und dann durch Belichten blaulichrotes Photohaloid erzeugt. Belichtet man dann eine solche Platte mit polarisiertem, gefärbtem, z B. rotem Licht, so entsteht an der belichteten Stelle ein roter Fleck. Bei Betrachtung mit einem analysierendem Nikol erscheint der Fleck am hellsten, wenn die Schwingungsrichtung des Lichts, das durch den Nikol hindurchgeht, mit der Schwingungsrichtung des „erregenden“ Lichtes übereinstimmt, das den Fleck erzeugt hat. Liegt die Schwingungsrichtung des Nikols senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes, so erscheint der Fleck am dunkelsten, die belichtete Stelle ist also dichroitisch, d. h. sie absorbiert Licht verschiedener Polarisationsrichtung verschieden stark. Untersuchung zwischen gekreuzten Nikols zeigt, daß der Fleck doppelbrechend geworden ist, und zwar liegen die Auslöschungsrichtungen in den Schnittlinien, welche die Schwingungsebene des elektrischen und des magnetischen Vektors der erregenden, polarisierten Strahlung mit der Ebene der lichtempfindlichen Schicht bilden. Diese beiden ausgezeichneten Richtungen bezeichnet Weigert als die *e*- und die *m*-Richtung. Die verschiedene Änderung der Absorption in der *e*- und der *m*-Richtung, d. h der Dichroismus, ist besonders leicht zu beobachten Abb 39 soll dies verdeutlichen. Auf eine Photochloridschicht ließ man durch vier kreisförmige Blenden rotes Licht einwirken, und zwar durch die linke Hälfte der ersten Blende horizontal, durch die rechte Hälfte vertikal polarisiertes rotes Licht (Fleck 1). Der Fleck 2 wurde durch vertikal, der Fleck 3 durch horizontal polarisiertes Licht erzeugt, Fleck 4 durch vertikal polarisiertes Licht, das einen Quarzkeil in Diagonalstellung passiert hatte Dann wurden die vier Flecke auf eine photographische Platte kopiert, zuerst mit natürlichem Licht — obere Reihe der Abb. 39, bezeichnet mit *o* — dann mit vertikal polarisiertem Licht — zweite Reihe, bezeichnet mit ↑ —, dann mit horizontal polarisiertem Licht — dritte Reihe, bezeichnet mit →. Die Betrachtung der Abb 39 lehrt, daß jeder Fleck am hellsten erscheint, wenn die Polarisationsrichtungen von erregendem und „analysierendem“ Licht zusammenfallen Man kann also die Polarisationsebene des Lichtes direkt photographisch festlegen Man nennt diese Erscheinung P h o t o d i c h r o i s m u s Sie tritt nicht nur bei den Photohaloiden auf Löst man z B Farbstoffe, wie Malachitgrün, Fuchsin, Methylenblau, Pinachrom in einem Kollodium-Gel auf, so erhält man Schichten, die sich besonders bei kleinen Farbstoffkonzentrationen ganz ähnlich wie die Photochloridschichten verhalten.

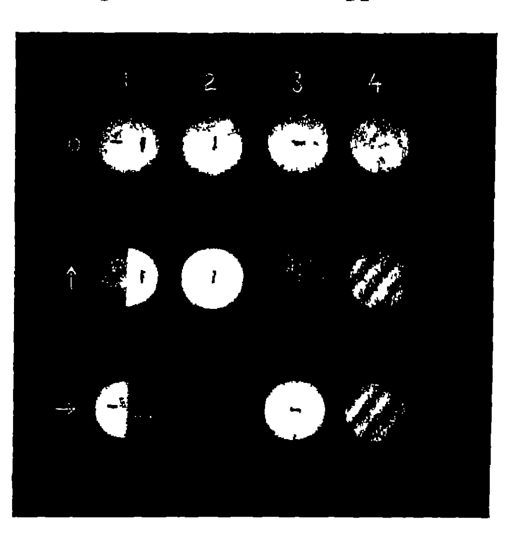


Abb. 39. Erscheinungen von Dichroismus

Im folgenden sollen nur die hauptsächlichsten Eigenschaften des Photodichroismus dargestellt werden. Licht jeder Wellenlänge wirkt photodichroitisch Jedoch ist die Wirkung am stärksten, wenn das erregende Licht rot, am schwächsten, wenn es violett ist Bemerkenswert sind die Unterschiede, die man bei Betrachtung eines z B. rot erregten Fleckes mit Licht v e r s c h i e d e n gefärbten

polarisierten Lichtes erhält. Erscheint der Fleck heller, wenn das durch den analysierenden Nikol gehende Licht dieselbe Schwingungsrichtung hat, wie das erregende Licht, so soll der Photodichroismus als normal oder positiv bezeichnet werden; dann wird die Lichtschwingung in der e-Richtung stärker durchgelassen als in der m-Richtung. Verhält sich der Photodichroismus umgekehrt, wird also in der e-Richtung das analysierte Licht stärker absorbiert als in der m-Richtung, so spricht man von negativem Dichroismus. Hat das Erregungslicht dieselbe Farbe wie das analysierende Licht, so ist, wenigstens bei nicht zu

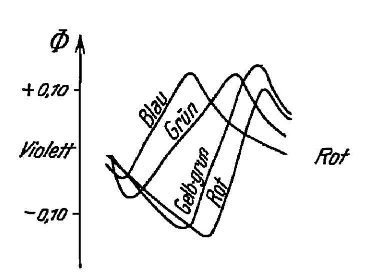


Abb. 40. Abhängigkeit des Photodichroismus von der Wellenlänge des analysierenden Lichts

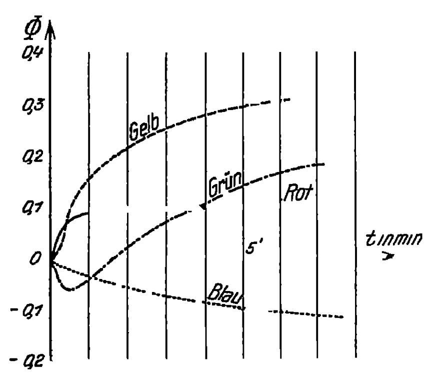


Abb. 41. Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit rotem Licht

langen Erregungszeiten, der Photodichroismus stets positiv. Abb 40 gibt die Abhängigkeit des Photodichroismus (Ordinate) von der Wellenlänge des analysierenden Lichtes (Abszisse) bei kurzer Erregung wieder. Die Bezeichnungen an den Kurven — blau-grün-gelbgrün-rot — geben die Farben des erregenden Lichtes an. Der Photodichroismus ist aber nicht nur für verschiedene Wellenlängen des analysierenden Lichtes sehr verschieden, sondern ändert sich auch

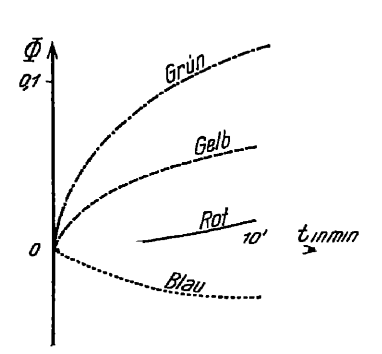


Abb. 42. Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit grünem Licht

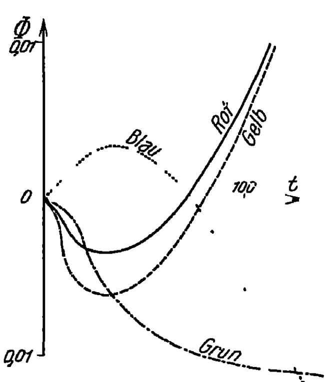


Abb. 43 Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit blauem Licht

stark mit der Zeitdauer der Einwirkung des erregenden Lichtes. Die Abb 41, 42 und 43 sollen die zum Teil recht komplizierten Verhältnisse anschaulich machen. Als Abszisse ist immer die Zeitdauer t der Erregung, als Ordinate der Photodichroismus eingetragen. Abb. 41 bezieht sich auf die Erregung mit rotem, Abb 42 mit grünem, Abb 43 mit blauem Licht. Die in jeder Abbildung eingetragenen Kurven rot, gelb, grün, blau geben den Verlauf des Dichroismus für verschiedene Farben

des analysierenden Lichtes in Abhängigkeit von der Erregungszeit wieder. Ähnliches Verhalten zeigen die farbstoffhaltigen Kollodiumgele.

Sehr verwickelt ist auch die Abhängigkeit der durch die Erregung erzeugten Photodoppelbrechung von der Zeitdauer der Erregung. Die erregte Schicht ist stets optisch einachsig. Die Richtung der Achse wird durch die Lage des erregenden elektrischen Vektors bestimmt: Sie liegt stets in der Schwingungsrichtung des erregenden elektrischen Vektors. Der Charakter der Doppelbrechung ist je nach Erregungsfarbe und Wellenlänge des analysierenden Lichtes verschieden, er kann sowohl positiv als auch negativ sein. Bei seitlich einfallender polarisierter Strahlung wirkt die Schicht nur dann doppelbrechend, wenn der elektrische Vektor eine Komponente in der Schichtebene hat. Steht der elektrische Vektor senkrecht zur Schichtebene, so treten zwar die Farbenanpassungen ein, aber die Schicht bleibt isotrop. Fällt natürliches Licht seitlich oder streifend auf die Photochloridschicht, so wird auch dann die Schicht doppelbrechend, und zwar steht die optische Achse senkrecht zur Einfallsebene. Das hat seinen Grund darin, daß die Projektionen des ungeordnet in der natürlichen Strahlung schwingenden elektrischen Vektors bei seitlichem Einfall in die Schichtebene eine Ellipse bilden, deren große Achse senkrecht zur Einfallsebene steht.

Es ist nicht einfach, diese verwickelten Erscheinungen zu erklären. Nach WEIGERTS Ansicht sind die Silberteilchen im Chlorsilber der Photochloridschicht mit veränderlicher „optischer Packungsdichte" verteilt. Dabei ist die optische Packungsdichte durch das Volumen des Metalles in der Volumeinheit des Photochlorids gekennzeichnet. Der Begriff der Packungsdichte soll alle Einflüsse zusammenfassen, welche die Metallteilchen infolge ihrer Größe, Lagerung usw. auf das Licht ausüben. Je dichter die Silberteilchen gepackt sind, je größer also die Packungsdichte, um so stärker beeinflussen sich ihre elektrischen Felder (STARK-Effekt), um so weiter soll auch das Absorptionsband im langwelligen Teil des Spektrums liegen. Bei Erregung mit Licht wird die optische Packungsdichte verändert, und zwar so, daß sie in Richtung des elektrischen Vektors des erregenden Vektors verkleinert wird. Es tritt gewissermaßen in dieser Richtung eine Dehnung ein. Macht man noch mit WEIGERT die Annahme, daß in der ursprünglichen Photochloridmizelle die optische Packungsdichte nicht gleichförmig, sondern im Zentrum am größten ist und nach der Peripherie der Mizelle hin abnimmt, so kann man die Erscheinungen bei der Erregung mit linear polarisiertem, rotem Licht so erklären: Bei der Erregung ist die Absorption am größten, wo die Packungsdichte am größten ist, also im Zentrum der Photochloridmizelle. Daher ist hier auch die Dehnung am größten, und zwar in Richtung des elektrischen Vektors des erregenden Lichtes In dieser Richtung nimmt daher die Absorption für rot ab (normaler oder positiver Dichroismus), dagegen kann die Absorption für andere Wellenlängen infolge der Verringerung der optischen Packungsdichte gesteigert werden

Auf eine Analogie des Photodichroismus mit anderen Erscheinungen wies ZOCHER[1] hin. Er machte die Beobachtung, daß dünne, durchsichtige Silberspiegel auf Glasplatten durch Polieren dichroitisch gemacht werden können. Für rotes Licht ist der Dichroismus meist positiv, und nimmt nach kürzeren Wellen hin ab und wird für blaues Licht negativ. Überdies ist der Dichroismus der Spiegel von der Größe der Silberteilchen abhängig. Der Vergleich der Tabelle 7, die einige Ergebnisse von ZOCHER zusammenstellt, mit den Kurven von WEIGERT (Abb 40) zeigt die Ähnlichkeit beider Erscheinungen.

[1] H. ZOCHER, Naturw. 13; 1015 (1925).

Tabelle 7. Dichroismus polierter Silberspiegel

Farbe des durchgehenden Lichts	Dichroismus für Rot	Gelb	Grün	Blau
rötlichbraun	+	+	+	—
violett	+	+	—	—
blau	+	—	—	—
grün	— (?)	—	—	—

So fand Weigert bei Blauerregung fur fast alle Wellenlangen des analysierenden Lichtes positiven Dichroismus, nach Zocher ist beim rötlichbraunen (also blau absorbierenden Silberspiegel) der Dichroismus im allgemeinen positiv.

Eine Wirkung zirkular polarisierten Lichtes auf Photochloridschichten konnte Weigert nicht finden, aber bei der Fortfuhrung seiner Versuche stellten H. Zocher und K. Coper[1] fest, daß man zirkularen Dichroismus und optische Aktivität erhalt, wenn man bindemittelfreie Photochloridschichten benutzt. Sie schlugen auf dünnen Glasplatten aus einer ammoniakalischen Silbertartratlösung Silber nieder und wandelten die entstandenen Silberspiegel durch Chlorieren in Silberchloridschichten um. Durch Belichten wurden daraus rötlich gefarbte Photochloridschichten hergestellt. Belichtet man diese mit zirkular polarisiertem Licht, so zeigt der dabei entstehende Fleck außer zirkularem Dichroismus (d. h. verschieden starker Absorption für rechts- und links-zirkularpolarisiertes Licht) auch eine Drehung der Polarisationsebene. Damit ist zum ersten Male ein optisch aktives Medium durch ein rein physikalisches Mittel erzeugt worden Diese Tatsache hat im Hinblick auf das Problem der Synthese der molekularen Asymmetrie eine gewisse Bedeutung.[2]

Auch auf ein anderes biologisches Problem wirft die Entdeckung des Photodichroismus neues Licht. Weigert[3] wies auf die Ähnlichkeit zwischen dem Photodichroismus und dem Verhalten der Netzhaut des Auges hin. Verdunnte Farbstofflosungen in Kollodium zeigen fur alle Farben einen starken Photodichroismus, wahrend die konzentrierten nur für die Wellenlangen, die von ihnen absorbiert werden, dichroitisch sind. Ein ähnlicher Unterschied besteht zwischen den Zapfen und Stabchen der Netzhaut des Auges. Wahrend die Zapfen, die Organe des Farbensehens, keinen Farbstoff in merklicher Menge enthalten, aber gegen Licht verschiedener Farbe empfindlich sind, enthalten die farbenunempfindlichen Stabchen, die Organe des Hell-Dunkel-Sehens, den als Sehpurpur bezeichneten Farbstoff. Man kann annehmen, daß auch die Zapfen einen Farbstoff enthalten, der jedoch nur in geringer Menge vorhanden ist, und daß diese Farbensehorgane den verdunnten Farbstoff-Gelen mit photodichroitischen Eigenschaften vergleichbar sind. Vielleicht ist auch das Verhalten der farbigen Nachbilder, welche durch intensives farbiges Licht auf der Netzhaut hervorgerufen werden, der Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung analog

Nach einer spezifischen Wirkung des Polarisationszustandes des Lichtes auf photochemische Reaktionen ist in neuerer Zeit haufiger gesucht worden. E Semmens[4] fand, daß die Hydrolyse von Starkekörnern in polarisiertem

[1] Sitzber Pr. Akad. d Wiss. 23, 426 (1925)

[2] Vgl hierzu A. Byck, Naturw 13, 17 (1923), ZS f. phys. Chem. 49, 641 (1904); G Bredig, ZS f angew Chem 36, 456 (1923).

[3] ZS f Elektrochem. 27, 481 (1921), Pflug Arch. 119, 177 (1921)

[4] Journ. Soc Chem Ind 42, 954 (1923).

Licht schneller fortschreitet als in naturlichem. Nach E. C. C. BALY und E. SEMMENS[1] werden Starkekorner unter dem Einfluß polarisierten Lichtes hydrolysiert. Bei diesen Versuchen wurde fur Kartoffel- und Maisstarke Diastase benutzt, fur Weizenstarke genugt das naturliche Enzym Wie es scheint, gibt es biologische Vorgange, die in polarisiertem Licht anders ablaufen als in natürlichem. Kolonien von Photobacterium phosphorescens leuchten nach MORRISON starker, wenn sie in polarisiertem statt gewohnlichem Licht derselben Intensität wachsen und MACHT fand ähnliches Verhalten bei anderen Bakterien[2].

IV. Die Quantenregeln in der Photochemie

A. Das photochemische Äquivalentgesetz und seine Folgerungen

Damit eine chemische Reaktion zwischen reaktionsfahigen Molekulen zustandekommen kann, mussen die Molekule einander beruhren, d. h. im Sinne der kinetischen Gastheorie miteinander zusammenstoßen. Das Zusammentreffen von Molekulen ist aber in den meisten Fallen noch nicht die hinreichende Bedingung für eine chemische Reaktion, denn die Zahl der Zusammenstoße, die zwei Molekulsorten in einem Gasgemisch erleiden, ist nach den Methoden der kinetischen Gastheorie berechenbar und so groß (etwa 10^{14} pro Sekunde fur ein Gasgemisch von etwa Atmospharendruck), daß alle Reaktionen fast momentan, explosionsartig, verlaufen mußten Man muß also annehmen, daß dem Reaktionsablauf ein gewisser Reaktionswiderstand entgegensteht, der bewirkt, daß nur ein kleiner Bruchteil aller Zusammenstoße in dem Sinne „erfolgreich" ist, daß er zum chemischen Umsatz fuhrt. BOLTZMANN war der Ansicht, daß zwei Molekule immer nur dann in Reaktion treten, wenn sie beim Zusammenstoß einander gewisse empfindliche Bezirke ihrer Oberflache zukehren. Aber auch diese Annahme ist noch nicht hinreichend, um die bei der Untersuchung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten beobachteten Gesetzmaßigkeiten zu erklaren, denn die BOLTZMANNschen „Empfindlichkeitsbezirke" wurden zwar erklaren, warum nur ein Bruchteil a der Stoße erfolgreich ist, aber dieser Bruchteil a ware temperaturunabhangig Man mußte erwarten, daß alle Reaktionsgeschwindigkeiten nur insoweit von der Temperatur abhangen, als durch die Erhohung der Temperatur auch die Stoßzahl erhoht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde daher der Zahl der Zusammenstoße, d. h. der Wurzel aus der absoluten Temperatur, proportional sein (die Geschwindigkeit wurde sich für einen Celsiusgrad nur um 0,7% andern), wahrend die meisten Reaktionsgeschwindigkeiten um etwa 10% pro Grad großer werden. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, fuhrte ARRHENIUS[3] den Begriff der „aktiven" Molekule ein, d. s. diejenigen Molekeln, die eine gewisse Mindestenergie besitzen. Diese Mindestenergie W, auch „Aktivierungswarme" genannt, muß ein Molekul (oder Molekulpaar) besitzen, um reaktionsfahig zu sein Sie ist fur jede Reaktion eine charakteristische Konstante. ARRHENIUS setzte die Zahl der aktiven Molekeln proportional $e^{-\frac{W}{kT}}$ (k = BOLTZMANNsche Konstante) Daher ist die Zahl der wirklich zur Reaktion fuhrenden Zusammenstoße zweier Molekule A und B

$$K = a \,.\, Z_{AB} \,.\, e^{-\frac{W}{kT}},$$

[1] Proc. Roy. Soc. 97, 250 (1924), Nature 1925, S 817

[2] W. KUHN und E. BRAUN (Naturw. 17, 227 [1929]) gelang es, aus racemischem α-Brompropionsaureathylester durch Bestrahlen mit zirkular polarisiertem Licht optisch aktive Substanz zu erzeugen

[3] ZS. f phys. Chem. 4, 226, 1888.

wenn mit α der BOLTZMANNsche „sterische Faktor“, herrührend von den Empfindlichkeitsbezirken, und mit Z_{AB} die Zahl aller gaskinetisch berechneten Zusammenstoße bezeichnet wird. Die Einführung des Faktors $e^{-\frac{W}{kT}}$ ergibt eine starke Temperaturabhängigkeit, wie sie auch beobachtet wird Bei nicht photochemischen Reaktionen, den „Dunkelreaktionen“, hat man sich vorzustellen, daß die Aktivierungsenergie W in irgend einer Weise durch thermische Zusammenstoße in einem Molekül aufgehauft wird. Aus den Temperaturkoeffizienten der Reaktionen läßt sich W in einigen einfacheren Fällen berechnen.

Bei den photochemischen Reaktionen sind wir in gewissen Grenzen imstande, d. h. sofern überhaupt Licht absorbiert wird, dem reagierenden System bekannte Energiebetrage durch Strahlung zuzuführen. Hierauf beruht die Bedeutung der Untersuchung photochemischer Reaktionen fur die chemische Kinetik. Thermische und photochemische Reaktionen sind also insofern analog, als bei beiden einem Molekul (oder Molekulpaar) eine gewisse Mindestenergie zugefuhrt werden muß, um die Reaktion zu ermoglichen. Bei den thermischen Reaktionen wird diese Energie aus dem thermischen Energieinhalt des Systems genommen, bei den photochemischen von außen durch Strahlung zugefuhrt.

Die Frage, ob sich aus dem Betrag der absorbierten Lichtenergie die Große des chemischen Umsatzes berechnen laßt, konnte erst dann in Angriff genommen werden, als die Quantentheorie die quantenhafte, diskontinuierliche Lichtabsorption forderte. Nach der klassischen Theorie konnte man namlich annehmen, daß alle vom Licht getroffenen Molekeln am Absorptionsakt teilnehmen. Dem gegenuber hat die Theorie der quantenhaften Lichtabsorption gelehrt (PLANCK 1900, EINSTEIN 1905), daß, wenn eine Substanz Licht absorbiert, nur wenige Moleküle bzw. Atome die Strahlungsenergie aufnehmen, und zwar derart, daß die Molekule in einen physikalisch veranderten energiereicheren Zustand übergehen. In diesem „beanspruchten“ Zustand sind die Molekule im allgemeinen wegen ihres erhohten Energieinhaltes, der sie bei Zusammenstößen mit anderen Molekulen zur Losung von chemischen Bindungen befahigt, auch reaktionsfahiger.

W. NERNST[1] wies darauf hin, daß man bei eingehender Untersuchung der Lichtwirkung auf die photographische Platte schon längst hätte erkennen konnen, daß bei Bestrahlung eines lichtabsorbierenden Stoffes nicht etwa alle vorhandenen Molekule am Absorptionsakt teilnehmen, sondern nur wenige ausgezeichnete Belichtet man namlich eine photographische Platte mit schwachem Licht, so konnte man bei Annahme gleichmaßiger Absorption durch alle $AgBr$-Molekule und bei ungefahrer Kenntnis der Große eines Bromsilbermolekuls annahernd ausrechnen, wieviel Energie jedes einzelne Molekul pro Sekunde hochstens absorbiert. Da anderseits die Energie bekannt ist, die einem Bromsilbermolekul zugefuhrt werden muß, um es in die Atome zu spalten, laßt sich errechnen, daß es bei sehr schwacher Belichtung z. B. Monate dauern wurde, bis die Bromsilbermolekule die zum Zerfall notige Energie aufgespeichert haben, d. h. bis sie zerfallen konnen. Nach der alten Auffassung wurde das Licht daher erst nach monatelanger Bestrahlung eine Schwarzung hervorrufen, dann allerdings plotzlich eine sehr starke, dagegen beobachtet man aber, daß schon nach sehr kurzen Belichtungszeiten eine gewisse kleine Zahl von Bromsilbermolekulen zersetzt wird.

Aus dem Betrag der pro Zeiteinheit absorbierten monochromatischen Strahlungsenergie E laßt sich nach der Quantentheorie die Anzahl der pro

[1] Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl, 1926, S 903.

Sekunde „beanspruchten" Molekule in folgender Weise errechnen: Die Strahlungsenergie E laßt sich in n-Quanten der Größe $h \, . \, \nu$ aufteilen

(1.) $E = n \, . \, h \, . \, \nu$ h = PLANCKsches Wirkungsquantum = $= 6{,}55 \times 10^{-27}$ Erg sec

ν = Frequenz $= \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{\lambda}$ sec^{-1}

Bei der Absorption von Strahlung kann ein einzelnes Molekul nur genau ein Quantum $h \, . \, \nu$ absorbieren. Wird also von einem System pro Sekunde die Strahlungsenergie $E = n \; h \, . \, \nu$ absorbiert, so werden pro Sekunde n-Moleküle beansprucht. Die Beanspruchung einer Molekel hängt also lediglich von der Frequenz ν ab, und ein Molekül nimmt bei einer Anregung um so größere Energiebeträge auf, je größer die Frequenz des absorbierten Lichts, je kleiner also die Wellenlange ist. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt schon, wie sehr der Energieinhalt eines durch Licht beanspruchten Moleküls von dem eines normalen Molekuls abweicht. Die mittlere kinetische Translationsenergie einer Gasmolekel bei 20° C ist nur der 163. Teil desjenigen Energiequantums, das ein Molekul bei Absorption der Wellenlange $\lambda = 200 \, \mu\mu$ aufnimmt. Man mußte ein Gas auf eine Temperatur von etwa 47000° bringen, damit die mittlere kinetische Energie der Molekule einen Betrag erreicht, der dieser Energieerhöhung entspricht. An Stelle der oben erwahnten, fur das Zustandekommen thermischer Reaktionen notwendigen und aus dem thermischen Energieinhalt genommenen Aktivierungsenergie W tritt also bei den photochemischen Reaktionen die der Strahlung entnommene Energie $h \, . \, \nu$. Die Anzahl der reaktionsfahigen Molekule ist daher bei Lichtreaktionen im Gegensatz zu jenen von der Temperatur weitgehend unabhangig, namlich insoweit, als die Absorptionsfahigkeit der Moleküle durch Temperaturerhohung nicht geandert wird. Die daraus entspringenden Folgerungen fur die Theorie der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen sollen spater besprochen werden.

Im idealen Fall, daß alle beanspruchten Molekule, aber auch nur diese, chemisch reagieren, wird sich pro absorbiertes Quantum $h \, . \, \nu$ ein Molekul umsetzen, d h. die absorbierte Strahlungsenergie $E = n \; h \, . \, \nu$ ist n in Reaktion tretenden Molekulen „aquivalent". In diesem Satz ist das nach EINSTEIN benannte „photochemische Äquivalentgesetz" enthalten, zu dem EINSTEIN 1912 in Erweiterung der Theorie des von ihm im Jahre 1906 aufgestellten Gesetzes der Lichtelektrizitat gefuhrt wurde. Historisch muß bemerkt werden, daß schon vor ihm J STARK[1] quantentheoretische Überlegungen auf photochemische Vorgange ubertrug. Allein der Umstand, daß seine Bemerkungen gelegentlich in physikalische Arbeiten eingestreut waren und deshalb nicht hinreichend beachtet wurden, und des weiteren, daß die exakte thermodynamische Ableitung der Beziehung erst durch EINSTEIN erbracht wurde, fuhrte dazu, daß sich die Bezeichnung „EINSTEINsches Aquivalentgesetz" einburgerte. Durch STARKS Überlegungen angeregt, versuchte M. BODENSTEIN[2] eine Klassifizierung der photochemischen Reaktionen und an Hand des bis dahin vorliegenden Materials eine Prufung des Äquivalentgesetzes.

Die Forderung, daß die Absorption der Strahlung

$$E = n \, . \, h \, . \, \nu \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

n in Reaktion tretenden Molekulen aquivalent ist, ist bei Kenntnis von E und ν experimentell prufbar. Aber noch ein anderer Schluß laßt sich aus dem photo-

[1] Phys. ZS. 9, 889, 894 (1908), s. a. „Prinzipien der Atomdynamik" II. 207 (1911).
[2] ZS. f. phys. Chem. 85, 329 (1913).

chemischen Äquivalentgesetz ziehen. Wenn überhaupt eine Photoreaktion unter der Einwirkung verschiedener Wellenlangen möglich ist, muß, wenn immer dieselbe Strahlungsenergie E absorbiert wird, im kurzwelligen Licht, also bei großem ν_1, mithin auch großem $h\nu_1$, die Anzahl der umgesetzten Molekule n kleiner sein, als wenn Strahlung der kleineren Frequenz ν_2, also langwelliges Licht wirkt, denn wegen der Beziehung

$$E = n_{\text{kurzwell.}} . h\nu_1 = n_{\text{langwell.}} . h\nu_2 \quad (2)$$

laßt sich E in mehr Strahlungsquanten der kleineren Frequenz ν_2 als in solche der größeren ν_1 teilen:

$$n_{\text{kurzwell.}} < n_{\text{langwell.}} \quad (3)$$

Dieses auf den ersten Blick überraschende Ergebnis hat mit der Reaktionsfähigkeit, die ja im kurzwelligen Licht im allgemeinen zunimmt, nichts zu tun, es regelt nur die auf die gleiche absorbierte Strahlungsenergie bezogene Ausbeute. Auch diese zweite Forderung ist der experimentellen Prufung zuganglich.

E. WARBURG[1] gab dem photochemischen Äquivalentgesetz eine für die Anwendungen bequeme Form. Es ist die Ausbeute einer photochemischen Reaktion pro eine eingestrahlte cal (E = 1 cal) das „indizierte photochemische Äquivalent" nach (1)

$$p = \frac{1}{h\nu} \text{ Molekule/Erg} = \frac{\lambda}{28370} \text{ Mole/cal } (\lambda \text{ in } \mu), \quad (4)$$

p ist also die nach der Theorie zu erwartende Anzahl der primar beanspruchten Molekule, wenn die absorbierte Strahlungsenergie 1 g-cal betragt. Vergleicht man hiermit den durch das Experiment gefundenen Stoffumsatz φ in Molen pro absorbierte cal, den E. WARBURG das „effektive photochemische Äquivalent" (spezifische photochemische Wirkung) nennt, so muß das „Guteverhaltnis"

$$\gamma = \frac{\varphi}{p} \quad (5)$$

gleich 1 sein oder in der Nahe von 1 liegen, wenn das Äquivalentgesetz erfullt ist. $\gamma = \frac{\varphi}{n}$ wird auch wohl die „Quantenempfindlichkeit" genannt. Folgen auf den primaren, im engeren Sinne photochemischen Prozeß weitere chemische Reaktionen, so wird $\varphi > n$, also

$$\gamma > 1;$$

aber bei Kenntnis der sekundaren Reaktionen wird das Güteverhaltnis wieder berechenbar und so doch eine Prufung der Theorie moglich

Ist Q die zur Herbeifuhrung der Reaktion notige Mindestenergie pro Mol, die der Strahlung entzogen werden muß (s. o.), so laßt sich die Grenzwellenlänge angeben, unterhalb derer das wirksame Spektralgebiet liegen muß, und zwar aus der Gleichung

$$N h . \frac{c}{\lambda} = N . h\nu > Q \quad (N = 6{,}06 \times 10^{23}) \quad (6)$$

Nach Formel (3) oder (4) wachst zwar das indizierte photochemische Äquivalent mit wachsender Wellenlange, aber bei $\lambda = \frac{n . h . c}{Q}$ muß die Reaktion scharf nach Null abfallen, eine Forderung, die bisher nicht bestatigt wurde [2]

[1] ZS. f. Elektrochem. 26, 54 (1920).
[2] Vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 71

Noch einen zweiten Weg kann man zur Untersuchung der Gültigkeit des Äquivalentgesetzes einschlagen. Aus Gleichung (2) oder (4) folgt nämlich fur die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dn}{dt} = v_{\text{theor}} = \frac{\lambda}{28\,370} \cdot \frac{dE}{dt} \quad . \; . \quad (7)$$

Zur Prufung muß man also die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit v mit der nach (7) berechneten vergleichen, also außer dem Stoffumsatz die pro Zeiteinheit absorbierte Energie in absolutem Maß bestimmen. Beide Prufungsmethoden sind einander gleichwertig.

In dem Diagramm Abb. 44 ist zur Orientierung die Große $Q = N \,.\, h \,.\, \nu$ (Gleichung 6) als Funktion der Wellenlange aufgetragen.

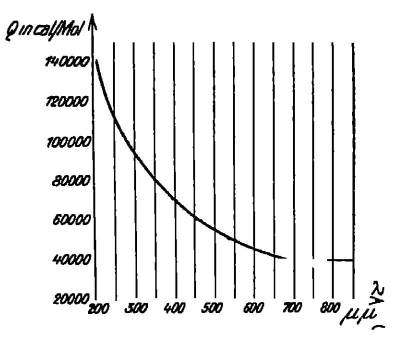


Abb. 44. Abhängigkeit der Größe $Q = N \,.\, h\nu$ von der Wellenlänge

B. Experimentelle Prüfungen des Äquivalentgesetzes

Die ersten quantitativen Experimente fuhrte E. WARBURG in den Jahren 1911 bis 1918 aus. Seitdem ist die Anzahl der Prufungen des EINSTEINschen Gesetzes bestandig gewachsen. Tabelle 8 gibt die Resultate der bisher vorgenommenen Untersuchungen wieder, von denen im folgenden einige eingehender besprochen werden sollen.

15. Die Ammoniakzersetzung. E. WARBURG benutzte bei seinen Versuchen die ultraviolette Zinkfunkenstrahlung als Lichtquelle. Die Strahlung wurde spektral zerlegt, in einigen Fallen auch zweimal, um die Homogenitat zu erhöhen, und fiel dann auf einen Fluoreszenzschirm, durch dessen schmalen Spalt die gewunschten Linien ausgesondert wurden.

Die pro Sekunde austretende und vom Reaktionsgemisch absorbierte Strahlung wurde bolometrisch bestimmt (s. o.), der Umsatz gemessen und dann die Ausbeute berechnet. Die Untersuchung der Ammoniakzersetzung,[1] die unter Volumvermehrung verlauft, geschah mit Hilfe eines Differentialmanometers. Von zwei möglichst gleichen Zellen, die durch ein Quecksilbermanometer miteinander verbunden sind, wurde nur die eine bestrahlt. Infolge der Zersetzung steigt in ihr der Druck, und die Druckdifferenz, also auch der Umsatz, kann am Manometer verfolgt werden. Die benutzte Strahlung reichte von $\lambda = 203$ bis 214 $\mu\mu$ mit dem Schwerpunkt bei 207 $\mu\mu$. Das effektive photochemische Äquivalent φ berechnet sich zu $0{,}172 \times 10^{-5}$ Mol/cal. Dagegen ist das indizierte Äquivalent, also der nach der Theorie zu erwartende Umsatz $n = 0{,}73 \times 10^{-5}$ Mol/cal und das Guteverhaltnis $\gamma = \frac{\varphi}{n}$ ungefahr $^1/_4$. Entweder ist also das EINSTEINsche Gesetz nicht gultig oder unkontrollierbare Dunkelvorgange verkleinern die Ausbeute.

Die Annahme einer direkten Spaltung

$$NH_3 = N + 3\,H$$

ist unhaltbar, da die Dissoziationswarme des Ammoniaks (154300 g-cal) großer ist als das Energiequantum der benutzten Wellenlange (fur $\lambda = 207\,\mu\mu$ 137300 g-cal). Wohl aber ist dieses mehr als ausreichend, die Reaktion $2\,NH_3 = N_2 + 3\,H_2$ zu ermoglichen, bei der freie Atome nicht auftreten und

[1] Berl. Akad. Ber. 1911, 746

Tabelle 8. Quantenausbeute bei Lichtreaktionen

No.	Reaktion	Güteverhältnis γ	Licht der Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Bemerkungen	Autor
			Reaktionen im Gasraum		
1.	$2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,H_2$	0,23	209	konstant bei P_{NH_3}-Änderungen 50 : 1 ($N_2 + H_2$)	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1911, 746
		0,45	202 bis 214 (20° C)	Druck zwischen 5 und 900 mm ohne Einfluß. H_2-Überschuß hebt Temp.-Wirkung auf	W. KUHN, Compt. rend. 178, 708 (1924)
		3,0	202 bis 214 (500° C)		
		0,1	206 (20° C)		
2	$3O_2 \rightarrow 2O_3$	3,1	209	bei 47,5 atm.; kleiner bei 125 und 300 atm.	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1914, 872 u. ZS. f. Elektrochem. 27, 133 (1921)
		1,7	253	bei 47,5 atm. und 124 atm., < 1 bei 300 atm.	
3.	$2O_3 \rightarrow 3O_2$	0,28	253	in O_2-Gemischen — für geringe O_3-Konz.; bei hohen O_3-Konz. in N_2 und O_2 kann γ 3,5 bzw. 2,6 betragen. Feuchtigkeit erhöht den Wert von γ	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1913, 644
		1,07	253	„ N_2 „	
		1,7	253	„ H_2 „	
			rotes Licht	γ in weiten Grenzen von den Konz. abhangig	G. KISTIAKOWSKY, ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1925)
4.	$2\,HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	2,08	207	zwischen 10 und 400 mm unabhängig vom HBr-Druck	E. WARBURG, Berl. Akad Ber. 1916, 314
		2,00	253		
5	$2\,HJ \rightarrow H_2 + J_2$	1,97	207		E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 300
		2,08	253		
		2,06	283		
		2		unabhängig von H_2- und N_2-Zusätzen bis zu 2,5 atm.	M. BODENSTEIN und F. LIENEWEG, Zeitschr. f phys. Chem. 119, 123 (1926)

6	$2\,Cl_2O \rightarrow 2\,Cl_2 + O_2$		2,1 bis 2,5	460		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 2238 (1923)
			~ 2			M. BODENSTEIN und G KISTIAKOWSKY, ZS. f. phys. Chem. 116, 371 (1925)
7.	Br_2 + Hexahydrobenzol		~ 1	470		L. PUSCH, ZS f. Elektrochem. 24, 336 (1918)
8.	$Cl_2 + SO_2 \rightarrow SO_2Cl_2$		2 bis 3	420		K. F. BONHOEFFER, ZS. f Phys. 13, 94 (1923)
9.	$Cl_2 + CO \rightarrow COCl_2$		1000 bis 1500	436	bei feuchten Gasen	M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 130, 422 (1927)
			10 bis 150	436	bei sehr trockenen Gasen, γ nimmt mit wachsender Cl_2-Konz. zu O_2 hemmt die Reaktion	
			2700	420	1% O_2 anwesend	K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923)
10	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$		10^4 bis 10^5	436		G. KORNFELD und MULLER, ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925)
			2 bis 7	300	bei sehr trockenen Gasen	A. COEHN und G HEYMER, Naturwiss. 14, 299 (1926); G KORNFELD und STEINER, ZS. f Phys. 45, 325 (1927)
	Sensibilisierte Reaktionen im Gasraum					
		Sensibilisator				
11.	$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$	Cl_2	2	420	von der O_3-Konz. praktisch unabhangig	K. F. BONHOEFFER, ZS f Phys. 13, 94 (1923)
12.	$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$	Br_2	31	420	von der O_3-Konz. praktisch unabhangig	K. F BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923)
13	$2\,Cl_2O \rightarrow 2\,Cl_2 + O_2$	Cl_2	2			M. BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKY, ZS. f phys. Chem. 116, 371 (1925)

Nr.	Reaktion	Lösungsmittel	Güteverhältnis γ	Licht der Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Bemerkungen	Autor
				Reaktionen in Flüssigkeiten		
14	$2\,Cl_2O \rightarrow 2\,Cl_2 + O_2$	CCl_4	0,83 bis 1,02	445		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
15	$2\,ClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2\,O_2$	CCl_4	0,74 bis 0,92	445	Konz. Änderungen 10 : 1 haben keinen Einfluß	BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
16.	$2\,NCl_3 \rightarrow N_2 + 3\,Cl_2$	CCl_4	0,9 bis 4	445		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
17.	Nitrosylchloridzersetzung	CCl_4	0,5	445		BOWEN und SHARP, Journ. Chem. Soc. London, 127, 1026 (1925)
18.	Anthracen → Dianthracen	Benzol	0,254	366	abhangig von der Konzentration	F. WEIGERT, Naturw. 15, 124 (1927)
		Toluol, Xylol	0,228	313		F. WEIGERT, Naturw. 15, 124 (1927)
19.	$KNO_3 \rightarrow KNO_2$	H_2O	0,25	207	Für n/3 KNO_3. Bei geringeren Konzentrationen kleine Werte für γ	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 1228
			0,17	253		
			0,024	282		
20.	$KMnO_4$ Zersetzg.	H_2O	0,5	313		RIDEAL und NORRISH, Proc. Roy. Soc. 103, 342 (1923)
21.	$K_3Co(C_2O_4)_3$ Zersetzung	H_2O	1,5	366	Praktisch unabhängig von der Konzentration	VRANEK, ZS. f. Elektrochem. 23, 336 (1917)
22.	H_2O_2 Zersetzung	H_2O	7 bis 80	311	abhängig von Konz. und Acidität	G. KORNFELD, ZS. wiss. Phot. 21, 66 (1922)

23.	Uranylformiat-Zersetzung	H_2O	0,4	420		HATT, ZS. f. phys. Chem. 92, 513 (1918)
			0,7	420		BÜCHI, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924)
24.	Uranyloxalat-zersetzung	H_2O	1,07	420	unabhängig von der Konzentration	BÜCHI, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924)
			50	254	bei sehr verdünnten Lösungen und Anwesenheit von Luft	BOLL, C. r. 156, 1891 (1913)
25	Maleinsäure → Fumarsäure	H_2O	0,03	207	für 0,01 mol. Losungen; γ nimmt bei niedrigeren Konzentrationen zu	E WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1919, 960
			0,04	253		
			0,03	282		
26.	Fumarsäure → Maleinsäure	H_2O	0,11	207	für 0,01 mol. Lösungen γ nimmt bei niedrigeren Konzentrationen ab	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1919, 960
			0,10	253		
			0,13	282		
27	$PtCl_4$-Zersetzung	H_2O	4	254	für $2{,}10^{-7}$ Mol/ccm	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 1231.
			0,3	254	für $0{,}2.10^{-7}$ Mol/ccm γ außer von der Konzentration auch von der Wellenlänge abhängig	
28	$CH_2Cl.COOH$-Hydrolyse	H_2O	~1	254		RUDBERG, ZS. f. Phys. 24, 247 (1924)
29	$CH_2BrCOOH$-Hydrolyse	H_2O	0,32 bis 0,35	254	schwächere Losungen als bei $CH_2Cl.COOH$	RUDBERG, ZS. f. Phys. 24, 247 (1924)
30.	Aceton-Hydrolyse	H_2O	1360	230		v. HENRI und WURMSER, C. r. 156, 1012 (1913)
31.	Cl_2 + Toluol		27,5	405	bei — 80° C	BOOK und EGGERT, ZS. f. Elektrochem. 29, 521 (1923)

Nr	Reaktion	Lösungsmittel	Güteverhältnis γ	Licht der Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Bemerkungen	Autor
				Reaktionen in Flüssigkeiten		
32	$Fe^{\cdot\cdot} + J_2$	H_2O	~ 1	579		Rideal und Williams, Journ. Chem. Soc. London 127, 258 (1925)
33.	$Cl_2 + 2\,CCl_3Br \longrightarrow 2\,CCl_4 + Br_2$	CCl_4	~ 1	470	bei niedrigen CCl_3Br-Konzentrationen wird $\gamma < 1$	W. Noddack, ZS. f. Elektrochem. 27, 359 (1921)
34.	$Cl_2 + 2\,CCl_3Br \longrightarrow 2\,CCl_4 + Br_2$	$SiCl_4$	~ 1	470	bei niedrigen CCl_3Br-Konzentrationen wird $\gamma < 1$	H. Grüss, ZS f. Elektrochem. 29, 144 (1923)
35.	$J_2 + K_2C_2O_4$	H_2O	25	blaues Licht		Berthoud und Bellenot, Helv. chim. acta 7, 307 (1924)
36.	Zersetzung von Ferrisalzen	H_2O	3 bis 100	313 bis 436	abhangig von Wellenlänge und Konzentration	Winther und Oxholt-Howe, ZS. f. wiss Phot. 13, 89 (1914)
37.	o-Nitrobenzaldehyd $\longrightarrow$ o-Nitrosobenzoesaure	Azeton	0,5	436 405 366	unabhangig von der Konzentration	F. Weigert und Brodmann, ZS. f. phys. Chem 120, 24 (1926)
38.	Br_2-Anlagerung an Maleinester		~ 8		unabhangig von Br_2-Konzentration.	J. Eggert (zus. mit Borinski, Wachholz und Schmidt) Phys ZS. 25, 865 (1924), 26, 865 (1925)
39.	$2\,HJ \longrightarrow H_2 + J_2$ flüssig		~ 2	313		M. Bodenstein und F. Lieneweg, ZS. f. phys. Chem. 119, 123 (1926)

40	$2 HJ \rightarrow H_2 + J_2$	Hexan		1,59 1,42	282 222	für 1 n Lösungen. γ steigt mit wachsender Normalität	E. WARBURG und W. RUMP, ZS. f. Phys. 47, 305 (1928)
		Wasser		0,336 0,114	207 282	für 0,8 n-Lösungen. γ steigt mit wachsender Normalität.	E. WARBURG und W. RUMP, ZS. f. Phys. 47, 305 (1928)
	Sensibilisierte Reaktionen in Flüssigkeiten						
		Lösungsmittel	Sensibilisator				
41.	$O_2 + 2 CCl_3Br$	CCl_4	Br_2	1	420	unabhängig von der O_2-Konzentration	H. GRUSS, ZS. f. Elektrochem. 29, 144 (1923)
42.	Maleinester → Fumarester	CCl_4	Br_2	680 560 430	365 436 557	nur wenig von der Konzentration abhängig	J. EGGERT (zus. mit BORINSKI, WACHHOLZ und SCHMIDT), Phys. ZS. 26, 865 (1925)
43	Kohlensäureassimilation					abhängig von Lichtintensität und Wellenlänge	O. WARBURG und NEGELEIN, ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1923), 106, 191 (1923)
	Reaktionen in festen Körpern						
44.	Halogensilber-Zersetzung			0,75 bis 1,08	365 406 436	γ wird mit zunehmender Zersetzung geringer.	J. EGGERT und W. NODDACK, ZS. f. Phys. 31, 922 (1925)
45	o-Nitrobenzaldehyd → o-Nitrosobenzoesaure			~ 1	violettes Licht		BOWEN, HARTLEY, SCOTT und WATTS, Journ. Chem. Soc. London 125, 1218 (1924)
	Sensibilisierte Reaktionen in festen Körpern						
46.	AgCl Zersetzung Ag als Sensibilisator			~ 1	436	γ wird mit zunehmender Zersetzung geringer	F. WEIGERT, Berl. Akad. Ber. 1921, 641; ZS. f. phys. Chem. 99, 499 (1921); ZS. f. Phys. 18, 232 (1923).

die deshalb nur geringer Energiezufuhr bedarf. Die weitere Forderung des Gesetzes, daß γ mit wachsender Wellenlänge größer wird, konnte bei diesen Versuchen bestätigt werden, jedoch gelangte nur ein kleiner Wellenlängenbereich zur Untersuchung.

16. Die Ozonbildung. Beim Studium der Ozonbildung aus Sauerstoff[1] wurde die Strahlung in weiteren Grenzen variiert, nämlich von $\lambda = 209\,\mu\mu$ bis $253\,\mu\mu$. Da Sauerstoff von gewöhnlichem Druck Strahlung erst von der Wellenlänge $195\,\mu\mu$ an absorbiert, wurden die Versuche in einer druckfesten Stahlzelle (Abb. 45) mit dicken Quarzfenstern vorgenommen. Die Innenwände der Zelle sowie die Zu- und Ableitungen (Kapillaren von 1 mm Weite) waren stark ver-

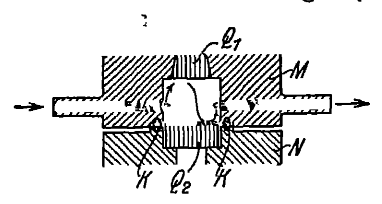


Abb. 45. Stahlzelle zur Untersuchung der photochemischen Ozonbildung bei hohen Drucken. Q_1 und Q_2 Quarzfenster, K, K Bleidichtung. Die Pfeile deuten die Strömungsrichtung des Gases an

Tabelle 9. Quantenausbeute bei der Ozonbildung

P kg/qcm	$\lambda = 209\,\mu\mu$	$\lambda = 253\,\mu\mu$
	$\varphi \times 10^5$	
125	1,39	0,981
125	1,29	0,985
300	1,13	0,518
$2n =$	1,47	1,78

goldet, um den Zerfall des Ozons zu verhindern. Die Bestrahlung wurde mit strömendem Sauerstoff von 100 bis 300 kg/qcm Druck ausgeführt und das Ozon durch Einleiten in eine KJ-Lösung, die mit $^1/_{50}$ normaler Thiosulfatlösung titriert wurde, bestimmt.

Die daraus berechneten γ-Werte (s. Tabelle 9) zeigen

1. daß γ für $\lambda = 253\,\mu\mu$ im Widerspruch mit dem Äquivalentgesetz kleiner ist als für $\lambda = 209\,\mu\mu$;

2. daß γ mit steigendem Druck abnimmt, während es nach der Theorie von P unabhängig sein müßte.

Das indizierte photochemische Äquivalent n ist für $\lambda = 209\,\mu\mu$ gleich $0{,}735 \cdot 10^{-5}$ und für $253\,\mu\mu$ gleich $0{,}89 \cdot 10^{-5}$; daraus berechnet sich γ zu 2. Bei neueren Versuchen mit doppelter spektraler Zerlegung und $\lambda = 207\,\mu\mu$ sowie einem Druck von 47,5 kg/qcm war $\varphi = 1{,}514 \cdot 10^{-5}$, ein um 3,8% höherer Wert als der vom Äquivalentgesetz geforderte $2n = 1{,}457 \times 10^{-5}$. Für $\lambda = 253\,\mu\mu$ und $P = 97$ kg/qcm war $\varphi = 1{,}093 \times 10^{-5}$ gegenüber $2n = 1{,}78 \times 10^{-5}$, also weit kleiner als die Theorie verlangt. Das Zustandekommen des Güteverhältnisses 2 erklärt E. WARBURG so: pro h ν wird ein Molekül O_2 zerlegt und in den sekundären Reaktionen

$$O_2 + O = O_3$$

werden die Ozonmoleküle gebildet, so daß jedes gespaltene Sauerstoffmolekül zwei Ozonmoleküle erzeugt. Die Rückbildung von O_2 aus $O + O$ ist wegen der geringen Konzentration der Atome unwahrscheinlich.

17. Die Bromwasserstoffzersetzung. Während die sekundären Dunkelreaktionen bei der Ozonisierung nur schwer prüfbar sind, können bei der Spaltung des Bromwasserstoffes in die Elemente die auf den Primärakt folgenden Vorgänge besser überblickt werden.[2] Ein Strom von H_2 oder N_2 durchstrich eine

[1] Berl. Akad. Ber. 1913, 644; 1914, 872. ZS. f. Elektrochem. 26, 54 (1920).
[2] Berl. Akad. Ber. 1916, 314.

bei 0° gesattigte wasserige Losung von Bromwasserstoff und gelangte nach Trocknung in einem Kühler von — 77° über die Zersetzungszelle in eine mit KJ-Losung beschickte Vorlage. Als Lichtquelle diente wieder die Zinkfunkenstrahlung; ihre Energie wurde wie oben bolometrisch gemessen. Die Versuche ergaben, daß das Güteverhaltnis gleich 2 ist und die Ausbeute — in Übereinstimmung mit der Theorie — mit wachsender Wellenlange steigt (s. Tabelle 10).

Tabelle 10. Quantenausbeute bei der Bromwasserstoffzersetzung

λ	$\varphi \times 10^5$	$2n \times 10^5$	$\varphi - 2n$
209 $\mu\mu$	1,53	1,472	4,0 %
253 $\mu\mu$	1,79	1,782	0,6 %

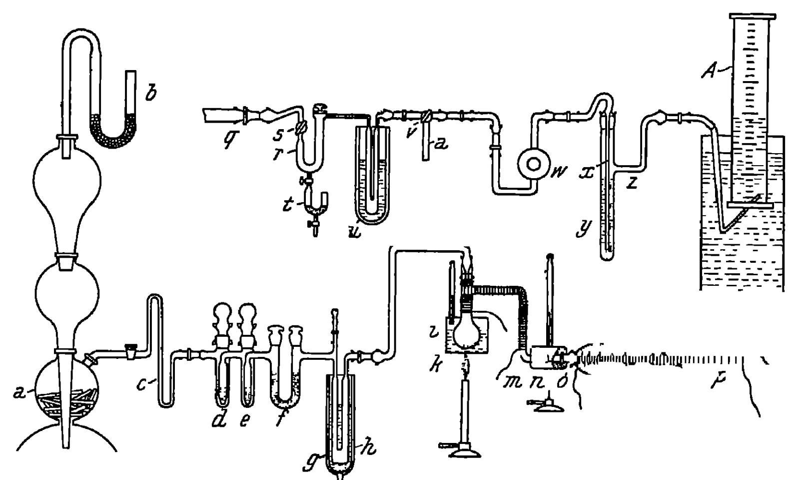


Abb 46 Anordnung von E. WARBURG zur Untersuchung der Jodwasserstoffzersetzung. *a* KIPPscher Apparat zur Wasserstofferzeugung unter 50 cm Wasserdruck. *b* Alkalivorlage zur Zurückhaltung von Säuredämpfen aus der Luft. *c* Glasfeder. *d* Natronlauge *e* Kaliumpermanganat. *f* Natronkalk (*d*—*f* zur Reinigung des Wasserstoffs.) *g* Kühler auf — 75° C (Zurückhaltung von Wasser). *i* Kolben mit Jod zur Jodverdampfung *k* Heizbares Glycerinbad *n* Ofen auf 160°. *o*, *p*, *q* Schwer schmelzbares Glasrohr. *o*, *p* Platinasbest, elektrisch geheizt, bei *o* 600° C zur HJ-Bildung *r* U-Rohr. *t* Abschließbare Vorlage mit Natronlauge *u* Kühler auf — 50 bis — 70° zur Kondensation des nicht zu HJ reduzierten Jods. *v* Dreiwegehahn. *w* Bestrahlungszelle aus Quarzglas. *x*, *y* Vorlage zur Absorption des photolytisch freigemachten Jods. *A* Auffangzylinder. *a* Führt zum Wasserstoffbehälter zur Austreibung der in *w*—*s* nach beendigtem Versuch zurückbleibenden Mengen des Reaktionsgemisches

Jedes aufgenommene $h\nu$ verursacht also die Spaltung von zwei Molekulen HBr Der scheinbar hierin liegende Widerspruch gegen das Gesetz lost sich, wenn man als eigentlich photochemischen Prozeß die Spaltung

$$HBr = H + Br$$

annimmt und mit Hilfe der von NERNST gegebenen Naherungsformel die Gleichgewichtskonstanten der denkbaren Dunkelreaktionen

$$H + HBr = H_2 + Br$$

und

$$Br + HBr = H + Br_2$$

berechnet und daraus die Moglichkeit des Eintrittes der Reaktion entnimmt Wahrend die letztere zwar eintreten, aber wegen ihrer Seltenheit vernachlassigt

werden kann,[1] ist das Wasserstoffatom imstande, noch ein zweites Bromatom in Freiheit zu setzen, so daß in Summe 2 Molekule HBr verschwinden. Naturlich findet als weitere Dunkelreaktion noch der Vorgang

$$Br + Br = Br_2$$

statt.

18. Die Jodwasserstoffzersetzung. Ebenso wie die Zersetzung des Bromwasserstoffes führte auch die Photolyse des Jodwasserstoffes zu einer Bestatigung des Äquivalentgesetzes.[2] Der Jodwasserstoff, durch Kontaktwirkung an Platinasbest (op) (Abb. 46) aus Wasserstoff und Jod gebildet, wurde in der Bestrahlungszelle w bestrahlt. Die durch die Zelle gehende Strahlung wird wahrend des ganzen Versuches gemessen und ebenso vor und nach der Photolyse die bei reiner Wasserstoffullung hindurchgehende Strahlung. In xy befand sich die Absorptionsflussigkeit, ein Gemisch von KJ (20 g/L) und Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung und solcher Konzentration, daß die Losung bis zum Ende des Versuches alkalisch blieb. Ihr Jodgehalt wurde nach Ansauern mit n/100 Thiosulfatlosung titriert. Die gemessenen φ-Werte sind in Tabelle 11 mit den berechneten n-Werten zusammengestellt.

Tabelle 11. Quantenausbeute bei der Jodwasserstoffzersetzung

λ	$\varphi \times 10^5$	$2n \times 10^5$
207	1,44	1,46
253	1,85	1,78
282	2,08	2,02

Innerhalb der Versuchsfehler ist $\varphi = 2n$. Durch dieselbe Überlegung wie bei der Photolyse des Bromwasserstoffes kann das Guteverhaltnis 2 erklart werden. Auf die Primarreaktion

$$HJ = H + J$$

konnten a priori die Vorgange

$$H + HJ = H_2 + J,$$
$$J + HJ = J_2 + H,$$
$$H + H = H_2,$$
$$J + J = J_2$$

folgen.

Nun ist aber nach der NERNSTschen Formel für die Gleichgewichtskonstanten die Reaktion $J + HJ = H + J_2$ zu vernachlassigen. Die Ruckbildung von Wasserstoffmolekulen aus den Atomen kann nur außerst selten eintreten, da die Wasserstoffatome ungleich haufiger wirksame, d. h. zur Reaktion fuhrende Zusammenstoße mit HJ-Molekulen erleiden als mit gleichartigen Atomen. Auch im Falle der Jodwasserstoffzersetzung ist also das gefundene Guteverhaltnis durchaus im Einklang mit der Theorie

19. Die Chlorierung von Trichlorbrommethan. Um das Äquivalentgesetz an einer Chlorreaktion zu prufen, kann man nach NERNST dem Chlor einen „Akzeptor" fur aktivierte Chlormoleküle beimischen, wobei sekundare Dunkelreaktionen nicht auftreten durfen. Einen solchen Akzeptor fand NODDACK[3] im Trichlorbrommethan, das sich im Licht im Sinne der Gleichung

$$Cl_2 + 2\,CCl_3Br = 2\,CCl_4 + Br_2$$

[1] Vgl. hierzu die Resultate der Arbeit von M. BODENSTEIN und H LUTKEMEYER, ZS. f. phys Chem 114, 208 (1924)

[2] Berl. Akad Ber. 1918, 300.

[3] ZS f Elektrochem. 27, 359 (1921)

umsetzt. Die Strahlung einer 1500kerzigen, wassergekühlten Nitralampe *A* (Abb. 47) durch Lichtfilter *EFG* monochromatisch gemacht ($\lambda = 440$ bis 391 $\mu\mu$, s. Filter Nr. 25, Tabelle 5), durchsetzte von der Breitseite aus den aus planparallelen Glasscheiben mit Bleiborat zusammengekitteten Reaktionstrog *J*. Der Umsatz wird mit dem Glanschen Spektralphotometer *M* bestimmt, indem die Absorption des entstehenden Broms durch die Schmalseite des Troges hindurch gemessen wird. Hierzu dient die Hilfslichtquelle *H*, deren Strahlung zur Entfernung der vom Chlor absorbierbaren Wellenlängen durch eine Helianthinlösung gefiltert wird. Spektralphotometrische Untersuchungen von Chlor- und Bromlösungen in CCl_3Br wechselnder Konzentration ergaben, daß die Wellenlänge 505 $\mu\mu$ zur Beobachtung der Bromabsorption am günstigsten ist, weil hier die Bromabsorption schon sehr kräftig, die Chlorabsorption dagegen noch fast Null ist. Überdies wertet das Auge Helligkeitsdifferenzen am besten im Grün ohne Ermüdung aus. Die absorbierte Energie wurde mit der Thermosäule gemessen. Der photochemische Umsatz für den benutzten Wellenlängenbereich stimmt mit den Forderungen des Äquivalentgesetzes überein, indem gemäß dem Schema

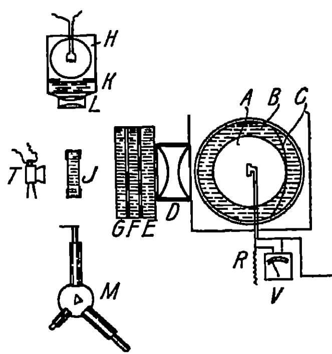


Abb. 47. Anordnung zur Messung der Quantenausbeute bei der Chlorierung von Trichlorbrommethan. *A* Nitralampe, *D* Kondensor, *E*, *F*, *G* Lichtfilter, *J* Reaktionstrog, *T* Thermosäule, *H* Photometrierlichtquelle, *M* Spektralphotometer

$$Cl_2 + 2\,CCl_3Br + h\,\nu = 2\,CCl_4 + Br_2$$

pro $h\,\nu$ ein Molekül Brom entsteht. Mit wachsendem Zusatz überschüssigen Tetrachlorkohlenstoffes nimmt der photochemische Effekt ab.

20. Die Kohlensäureassimilation. Die Untersuchung des wichtigsten photochemischen Prozesses, der Kohlensäureassimilation in der pflanzlichen

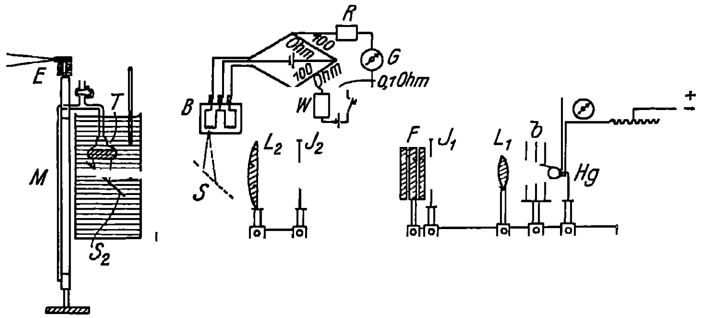


Abb. 48. Anordnung zur Messung der Quantenausbeute bei der Kohlensäureassimilation. *Hg* Quecksilberlampe, L_1 und L_2 Glaslinsen, J_1 und J_2 Blenden, *F* Lichtfilter, S_2 Spiegel, der das Licht in den Reaktionstrog *T* reflektiert, *M* Differentialmanometer zur Messung des Sauerstoffdrucks. *BRGW* Bolometeranordnung, *S* Spiegel, der das Licht auf das Bolometer *B* reflektiert

Zelle, durch O. Warburg und Negelein[1] ergab insofern eine Bestätigung des Äquivalentgesetzes, als hier der photochemische Umsatz, wie vom Gesetz gefordert, mit wachsender Wellenlänge zunimmt. Als Strahlungsquelle wurde für die Wellenlänge $\lambda = 578$, 546 und 436 $\mu\mu$ die Quarzquecksilberlampe, für die Bereiche $\lambda = 610$ bis 690 und 570 bis 648 $\mu\mu$ eine Metallfadenlampe mit Stick-

[1] ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1922) und 106, 191 (1923).

stoffullung verwandt. Die Lampenstrahlung wird durch die Linse L_1 (Abb. 48) parallel und die Filter F (s. Filter Nr. 7, 11, 14, 29 in Tabelle 5) monochromatisch gemacht, von der Linse L_2 auf den Spiegel S_2 und in den Assimilationstrog T geworfen. T ist so dicht mit einer wässerigen Suspension der einzelligen Alge Chlorella vulgaris gefüllt, daß das ganze eingestrahlte Licht absorbiert wird. Trog und Spiegel S_2 stehen in einem Thermostaten. Der Umsatz (die Sauerstoffentwicklung) wird durch die Druckzunahme T mit dem Differentialmanometer M gemessen. Nach zehn Minuten langer Bestrahlung wird T verdunkelt und der Spiegel S eingeschaltet, der die Strahlung auf den Platinstreifen des Bolometers B wirft. Die Widerstandsanderung durch die Strahlung wird nach dem Kompensationsverfahren gemessen (Abb. 34 auf S. 41). Nach Berücksichtigung der Reflexionsverluste, die die Strahlung auf dem Wege zum Trog bzw. Bolometer erleidet, ist die Messung der absorbierten Energie mit einem Fehler von 1% behaftet. Der Grenzwert der ermittelten photochemischen Ausbeute φ_0 für sehr kleine Intensitaten wächst proportional der Wellenlange (s. Tabelle 12); das Güteverhaltnis γ ist $^1/_4$ bis $^1/_5$, d. h. im Rot und Gelb sind etwa vier Quanten, im Blau funf Quanten zur Zerlegung eines Kohlensauremolekuls erforderlich.

Tabelle 12. Quantenausbeute bei der Kohlensäureassimilation

λ	$\varphi \cdot 10^5$	$n \cdot 10^5$	$\frac{\varphi}{n}$
660	0,525	2,326	1 : 4,4
578	0,475	2,037	1 · 4,3
436	0,301	1,536	1 . 5,1

21. Die Zersetzung der festen Silberhalogenide. Die Aufklarung der technisch wichtigen Zersetzung der Silbersalze unternahm F. Weigert gleichzeitig mit J. Eggert und W. Noddack Weigert[1] untersuchte zunachst die Chlorsilberauskopieremulsion und unternahm damit die erste Prufung des Äquivalentgesetzes an einem festen System. Die aus der Praxis bekannte Tatsache, daß Zusatz überschussiger Silbersalze zur Chlorsilberemulsion die Kraft des photographischen Bildes stark erhoht, wurde durch Versuche bestatigt, welche zeigten, daß praktisch nur die uberschüssigen Silbersalze als Quelle des im Licht sich abscheidenden Silbers in Betracht kommen. Die außer Chlorsilber lösliches Silbernitrat, -citrat und -tartrat enthaltende Gelatineemulsion wurde auf Glasplatten gegossen und mit einfarbigem, blauem Licht einer Quarzquecksilberlampe belichtet. Die Energie der einfallenden blauen Strahlung wurde bolometrisch, der absorbierte Bruchteil durch Extinktionsmessungen mit dem Photometer von König und Martens bestimmt. Die geringen Mengen des im Licht ausgeschiedenen metallischen Silbers konnten nur mittels der empfindlichen nephelometrischen Methode von Richards und Wells genugend genau ermittelt werden, da es sich um Mengen von wenigen Tausendsteln Milligramm Silber pro Quadratzentimeter der Schicht handelt. Das Guteverhaltnis φ/n ergab sich, wenn die insgesamt in der Schicht absorbierte Strahlungsenergie berucksichtigt wurde, zu 0,035 bis 0,047, also viel kleiner als das Äquivalentgesetz verlangt. Nun deuteten aber verschiedene Versuche darauf hin, daß nicht das AgCl, sondern das metallische Silber, das sensibilisierend wirkt, der praktisch allein in Frage kommende photochemisch empfindliche Bestandteil der Emulsion ist. Zieht man nur die vom Silber absorbierte Strahlungsenergie in Betracht und berechnet damit das Guteverhaltnis γ, so erhalt man viel großere Werte,

[1] Berl. Akad. Ber. 1921, 641.

und zwar nimmt γ mit abnehmendem Silbergehalt der Schicht stark zu, und bei Extrapolation auf die Silbermenge Null erhält man annähernd das Güteverhältnis 1.

Auch bei der photographischen Trockenplatte fanden EGGERT und NODDACK[1] das Äquivalentgesetz bestätigt, allerdings sind ihre Resultate nicht unwidersprochen. Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung der vom lichtempfindlichen Bestandteil der Schicht absorbierten Strahlung. Zu ihrer Messung arbeitete WEIGERT[2] eine besondere photometrische Methode aus. EGGERT und NODDACK belichteten ihre Versuchsplatten mit einer Nitra- bzw. Quecksilberlampe, deren Licht durch Zwischenschalten von Filtern (Nr. 6, 16, 28, 35, 41 in Tabelle 5) monochromatisch gemacht war. Die Strahlungsmessung geschah mit einer Thermosäule, die die Form einer Pyramide hatte (Abb. 49) und deren Wände innen mit Thermoelementen besetzt waren. Durch die Öffnung an der Spitze S dringt das Licht ein. Der Rahmen R vor dem Boden B nimmt die Platte auf. Die beiden Teile A und B werden getrennt geeicht und können einzeln und hintereinander in den Galvanometerstromkreis geschaltet werden. Auf diese Weise ist es möglich, mit Hilfe von Differenzmessungen mit und ohne Platte die Zerlegung des eingestrahlten Lichtes in reflektierte, durchgelassene und absorbierte Energie zu verfolgen. Für die drei Wellenlängen $\lambda = 436$, 405 und 365 $\mu\mu$ ergab sich das effektive photochemische Äquivalent φ, die Anzahl pro hν gebildeter Silberatome bei geringer Lichtintensität (etwa $\frac{1}{2}$ bis 1×10^{16} hν pro Quadratzentimeter Plattenoberfläche) nahezu gleich 1, bei stärkerer Bestrahlung kleiner als 1 (bei der AGFA-Spezialplatte für $\lambda = 436\ \mu\mu$ und 17×10^{16} hν pro Quadratzentimeter gleich 0,50 Ag-Atome/hν).

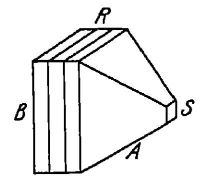


Abb. 49 Hohlraumthermosäule von EGGERT und NODDACK. S Öffnung für den Eintritt des Lichts Der Boden B und die Haube A sind innen mit Thermoelementen besetzt. Der Rahmen R dient zur Aufnahme der Platte

C. Der primäre photochemische Vorgang

Die Betrachtung der Tabelle 8 lehrt, daß das Äquivalentgesetz in den mannigfachen photochemischen Erscheinungen nicht oder nur unvollkommen zum Ausdruck kommt. Es wurde schon bei der Besprechung der ausführlicher behandelten Beispiele darauf hingewiesen, wie man Abweichungen vom Güteverhältnis 1 durch besondere Reaktionsmechanismen zwanglos erklären kann; nur dann, wenn der Reaktionsmechanismus besonders einfach ist, kann man von einer Erfüllung des Äquivalentgesetzes sprechen. In den meisten Fällen kommt aber gar nicht der eigentliche primäre Akt der Photoreaktion zur Beobachtung, sondern es schließen sich, besonders bei exothermen Reaktionen, an ihn Sekundärreaktionen an, welche die Ausbeute stark vergrößern. In anderen Fällen dagegen ist das Güteverhältnis kleiner als 1, d. h. entweder reagieren gar nicht alle vom Licht beanspruchten Molekeln, oder es treten Sekundärreaktionen ein, welche die primären Reaktionsprodukte wieder in die Ausgangsstoffe zurückverwandeln.

Diese Schwierigkeit kann nur ein tieferes Eindringen in den speziellen Mechanismus der Photoreaktionen überwinden. Untersuchungen in dieser Hinsicht sollen in einem späteren Kapitel erörtert werden. Es besteht aber kein Zweifel, daß die Absorption des Lichtes nur quantenmäßig erfolgen kann. In

[1] EGGERT und NODDACK, ZS. f. Phys. 20, 299 (1923), 21, 264 (1924), 31, 922 (1925); 31, 942 (1925).

[2] ZS. f. phys. Chem. 99, 502 (1921).

welcher Weise jedoch die absorbierte Lichtenergie verwendet wird, ist bisher nur in den seltensten Fallen bekannt. So hat sich zwar haufig die Annahme primarer **Photolyse** der absorbierenden Moleküle in Atome, insbesondere in den Arbeiten von E. WARBURG und W. NERNST bewahrt. Jedoch laßt sich nicht leugnen, daß andere, von manchen Autoren durch direkte Photolyse erklärte experimentelle Befunde, sich auch durch die Annahme deuten lassen, daß das primar beanspruchte Molekül in einen **energiereicheren Quantenzustand** ubergeführt wird. Auf diese Moglichkeit, die der von J. STARCK 1908 ausgesprochenen Anschauung entspricht, haben O. STERN und M. VOLMER[1] hingewiesen. Überdies sind auch Reaktionen bekannt, bei denen die primäre Lichtwirkung wahrscheinlich in einer **Ionisation**, d. h. der Abtrennung eines freien Elektrons besteht.

Es ist sicher, daß die Frage, welches der primare Akt der Photoreaktionen ist, überhaupt nicht allgemein beantwortet werden kann. Wahrscheinlich kommen alle moglichen Arten der „Beanspruchung" vor:

1. Überfuhrung in einen Anregungszustand,
2. Dissoziation in Atome,
3. Ionisation.

Besteht die Beanspruchung in einer **Ionisation**, so gibt sich dies durch Auftreten einer Leitfähigkeit kund. So konnte M. VOLMER[2] nachweisen, daß der primäre Prozeß bei der Reaktion Anthracen ⟶ Dianthracen in kurzwelligem ultraviolettem Licht ($\lambda = 200\ \mu\mu$) in einer Spaltung des absorbierenden Molekuls in einen positiv geladenen Rest und ein Elektron besteht. Daher ist in diesem Falle die erreichbare Sättigungsstromstärke ein Maß fur die Anzahl der pro Zeiteinheit gespaltenen Molekule. Diese gibt also direkt ein Maß fur die Reaktionsgeschwindigkeit. Da der Vorgang monomolekular verlauft, ist die Geschwindigkeit der Reaktion gegeben durch

$$v = -\frac{dC}{dt} = K.\ \text{abs. Lichtmenge} = K\,.\,(J_0 - J_p).$$

Hier ist C die Konzentration der absorbierenden Substanz, K ein konstanter Zahlenwert, J_0 die Intensitat des einfallenden, J_p die des aus dem Reaktionsgemisch austretenden Lichtes. Ist d die Schichtdicke und a der Absorptionskoeffizient, so ist

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{K\ J_0}{d}\ (1 - e^{-aCd}).$$

Zur Prufung dieses Gesetzes[3] wurde in Hexan gelostes Anthracen in eine Zelle gefüllt und die durch die Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe erzeugten Ionen mittels eines starken elektrischen Feldes zu den Elektroden getrieben Die Aufladungsgeschwindigkeit eines WULFschen Einfadenelektrometers gibt bei bekannter Kapazitat sofort die Anzahl der pro Sekunde gebildeten Ionen. Jede Messung des Ionisierungseffektes bestand 1. aus einer Kontrolle der Elektrometerempfindlichkeit, 2 der Messung des Dunkelstromes, 3. der Messung der Aufladungsgeschwindigkeit an stets derselben Stelle der Mikrometerskala Die auf diese Weise fur verschiedene Anthracenkonzentrationen erhaltenen Stromstärken s wurden der Reaktionsgeschwindigkeit proportional gesetzt.

$$s = \frac{K\,.\,J_0}{d}\ (1 - e^{-aCd}).$$

[1] ZS. f. wiss Phot. 19, 275, 1920

[2] Ann. d. Phys. (4), 40, 775, 1913.

[3] VOLMER und RIGGERT, ZS. f phys. Chem. 100, 502 (1922)

Fur hohe Konzentrationen war die Stromstarke s_{max} konstant. In diesem Gebiet ist also der Grenzwert des Sattigungsstromes

$$s_{max} = \frac{K \cdot J_0}{d}$$

erreicht. Damit folgt

$$s = s_{max}\,(1 - e^{-a\,C\,d}).$$

Da in dieser Gleichung alle Großen außer a bekannt sind, wurde der Absorptionskoeffizient gesondert bestimmt Dies geschah ohne spektralphotometrische Messungen, indem die lichtelektrische Zelle mit Anthracenlosung selbst als Photometer benutzt wurde. Zwischen Zelle und Lampe stand eine planparallele Quarzküvette von 1 cm lichter Weite, die einmal mit reinem Hexan, dann mit Anthracenlosungen in Hexan bekannter Konzentrationen C_1, C_2, C_3 gefullt wird. Ist J_0 die Stromstarke bei Zwischenschaltung von reinem Hexan, und sind J_1, J_2, $J_3 \ldots$ die (geringeren) Stromstarken bei Zwischenschalten der verschieden konzentrierten Losungen, so laßt sich nach dem Beer-Lambertschen Gesetz

$$\frac{J}{J_0} = e^{-a\,C\,d}$$

a berechnen. Die mit Hilfe des so ermittelten Absorptionskoeffizienten berechneten s-Werte stimmen gut mit den durch das Experiment gefundenen Werten überein.

Die fruher von manchen Autoren geaußerten Vermutungen, daß ganz allgemein der primare Prozeß der Photoreaktionen in einer Elektronenabtrennung bestunde, hat den eingehenden Untersuchungen nicht standgehalten. Man mußte nach anderen Deutungen suchen und hier kam der theoretischen Photochemie unschatzbare Hilfe von Untersuchungen, welche, dem Gedankenkreis der Quantentheorie entspringend, die Erforschung der Fluoreszenz zum Ziele hatten. Die Ergebnisse dieser vor allem von J. Franck und seinen Schulern sowie von Wood ausgeführten Arbeiten ließen Schlusse zu auf die Art der Verwendung der von einem Molekul oder Atom durch Lichtabsorption aufgenommenen Energie.

Im allgemeinsten Fall bilden sich durch Lichtabsorption angeregte Molekule, d. h. Molekule, deren Energieinhalt gegenuber dem Normalzustand erhoht ist. In diesem Zustand besitzt das Molekül nur eine beschrankte Lebensdauer von etwa 10^{-8} sec (Verweilzeit), die allerdings in besonderen Fallen durch Übergang des Molekuls in sogenannte metastabile Zustande wesentlich erhöht werden kann, jedoch kaum 10^{-4} sec ubersteigen dürfte. Schematisch kann man diesen Vorgang durch die symbolische Gleichung

$$A_2 + h\nu \longrightarrow A_2'$$

andeuten, worin A_2 ein normales zweiatomiges Gasmolekul, A_2' ein angeregtes Molekül bezeichnen soll. Erleidet das angeregte Molekul keine außeren Storungen innerhalb seiner Lebensdauer von 10^{-8} sec, so geht es spontan in den Normalzustand unter Ausstrahlung seiner uberschüssigen Energie $h\nu$, Fluoreszenz, zurück

$$A_2' \longrightarrow A_2 + h\nu.$$

Wird dem angeregten Molekul A_2' dagegen Gelegenheit gegeben, wahrend seiner Lebensdauer mit anderen Molekulen X zusammenzustoßen, so sind die verschiedensten Möglichkeiten zur Verwendung der Anregungsenergie gegeben [1]

[1] Ausführliche zusammenfassende Darstellung s. J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stoße. Berlin, J. Springer 1926.

Sie kann durch Stoß in kinetische Energie der beiden Stoßpartner umgewandelt oder zur Anregung des Moleküls X nach der symbolischen Gleichung:

$$A_2' + X \longrightarrow A_2 + X'$$

oder aber als chemische Energie ausgenutzt werden. Im letztgenannten Falle hat man sich vorzustellen, daß die angeregten Moleküle mit den auf S. 51 erwähnten „aktivierten Molekülen" identisch sind. Ob im speziellen Fall der Primarprozeß in einer Anregung des Moleküls oder in einer Dissoziation besteht, läßt sich nicht immer von vornherein angeben. Man kann zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Anregungsenergie $h\nu$ ist kleiner als die Dissoziationsenergie q.
2. Die Anregungsenergie $h\nu$ ist größer als die Dissoziationsenergie q.

Im ersten Fall kann das Molekül A_2 bei Aufnahme eines Lichtquants $h\nu$ nicht spontan zerfallen. Dissoziation kann erst auftreten, wenn das angeregte Molekül während seiner Verweilzeit mit einem beliebigen zweiten, nicht angeregten Molekül X zusammenstößt und zugleich das Energiedefizit $(q - h\nu)$ durch die beim Stoß übertragene thermische Energie der beiden Stoßpartner gedeckt wird:

$$A_2' + X + \text{therm. En.} \longrightarrow A + A + X$$

Bei allen anderen Stößen wird die vom angeregten Molekül aufgenommene Anregungsenergie nutzlos zerstreut, nämlich in thermische Energie umgewandelt.

$$A_2' + X \longrightarrow A_2 + X + \text{kin. En.}$$

Daher wird bei derartigen Photoreaktionen die photochemische Ausbeute hinter der nach dem Äquivalentgesetz zu erwartenden zurückbleiben. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß sich an den Prozeß

$$A_2' + X + \text{therm. Energie} \longrightarrow A + A + X$$

keine Folgereaktionen der freien Atome, die das Güteverhältnis vergrößern können, anschließen. Als Beispiele für den Fall 1 — Anregungsenergie kleiner als Dissoziationsenergie — können die von E. WARBURG studierten Reaktionen $2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2$ und $3\,O_2 \longrightarrow 2\,O_3$ angesehen werden. Bei Aufnahme eines Lichtquants der Wellenlänge 207 $\mu\mu$ wird der Energieinhalt eines NH_3-Moleküls um einen Betrag erhöht, der sicher kleiner ist als die Dissoziationswärme des Prozesses $NH_3 \longrightarrow N + 3\,H$. Man muß sich demnach vorstellen, daß die Ammoniakzersetzung über das angeregte Molekül NH_3' verläuft:

$$NH_3 + h\nu \longrightarrow NH_3'.$$

Sekundär schließt sich dann die Reaktion $NH_3' + NH_3 \longrightarrow 2\,N_2 + 3\,H_2$ an. Da aber nicht alle Zusammenstöße angeregter NH_3-Moleküle mit nicht angeregten NH_3-Molekülen das Energiedefizit zu decken vermögen, muß das Güteverhältnis kleiner als 2 bleiben, wie WARBURG auch beobachtete[1].

Auch die Ozonbildung aus Sauerstoff kann nicht primär über eine Dissoziation des absorbierenden Moleküls verlaufen, denn die Dissoziationsenergie $Q =$ ca. 150000 cal ist größer als die pro Mol absorbierender Moleküle aus der Strahlung aufgenommene Energie, die bei WARBURGS Versuchen entsprechend den Wellenlängen 207 und 253 $\mu\mu$ etwa 137000 cal bzw. 112000 cal betrug. Es können sich also im Licht nur angeregte O_2-Moleküle bilden, die bei Zusammenstößen mit normalen O_2-Molekülen

$$O_2' + O_2 \longrightarrow O_3 + O$$

Ozon bilden. An diese Reaktion schließt sich dann der Vorgang $O + O_2 \longrightarrow O_3$

[1] Vgl. hierzu die Untersuchung von BONHOEFFER und FARKAS über das NH_3-Spektrum. ZS f. phys Chem. 134, 337 (1927)

n. Wie bei der NH_3-Reaktion mußte man auch hier ein Güteverhältnis $\gamma = 2$ rwarten. Das ist auch bei Bestrahlung mit Licht der Linie 207 $\mu\mu$ der Fall Da-egen ist im Licht der Wellenlange 253 $\mu\mu$ die Ausbeute, die nach dem Äqui-alentgesetz ansteigen sollte, kleiner als 2 Moleküle pro Quant.

Beim zweiten der beiden oben als möglich genannten Falle ist die An-egungsenergie größer als die Dissoziationswarme. Die Erfahrung at gelehrt, daß ein Molekul unter Umstanden das Vielfache der Dissoziations-varme aufnehmen kann, ohne spontan in die Atome zu zerfallen, andererseits ind in neuerer Zeit auch Falle bekannt geworden, in denen das Molekül durch Strahlungsabsorption direkt zerspalten wird. Besteht der Primarakt in einer Anregung des Moleküls, so kann durch Sekundärstöße wahrend der Verweilzeit as Molekul in Atome gespalten werden, aber nunmehr bei einem großeren Prozentsatz der Zusammenstoße, als im Falle $h\nu < q$, da kein Energiedefizit $(q - h\nu)$ vorhanden ist, vielmehr der Zusammenstoß nur zur Abgabe des vor-andenen Energieuberschusses dient. Das Güteverhaltnis wird sich daher dem heoretisch berechneten nahern, solange $h\nu$ großer als q, dagegen hinter dem heoretisch berechneten zurückbleiben, wenn $h\nu$ kleiner als q ist. Unter der Voraussetzung, daß sich keine Folgereaktionen der Atome anschließen, steigt aher im Falle $h\nu > q$ die auf gleiche bsorbierte Energie bezogene Ausbeute pro-ortional der Wellenlänge an, wie nachdem Äquivalentgesetz zu erwarten ist, um etwa on der Stelle $h\nu_0 = q$ an mit wachsender Vellenlange im Widerspruch mit dem Äquivalentgesetz schnell abzunehmen. Die chematische Abb. 50 soll diesen Verlauf raphisch veranschaulichen.[1]

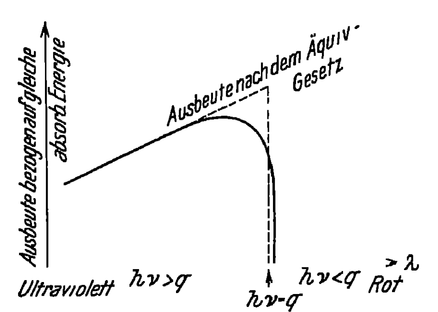


Abb. 50 Auf gleiche absorbierte Energie bezogene Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Die Bedingungen, welche erfullt sein nüssen, damit die von einem Molekul ab-orbierte Strahlungsenergie zur direkten Dis-oziation verwendet wird, haben J. FRANCK nd seine Schuler in neueren Unter-uchungen an zweiatomigen Molekulen argelegt Es ist hier nicht der Ort, die Theorie der Molekulspektren, auf welche ich FRANCKS Überlegung stutzt, zu entwickeln.[2] Es sollen seine fur die Veiterentwicklung der Photochemie bedeutungsvollen Ansatze nur kurz kizziert werden In jedem Fall besteht der Primarprozeß bei Lichtabsorption urch ein Molekul in einem Angreifen der elektromagnetischen Strahlung m Elektronensystem. Dieses geht in einen neuen Zustand uber und andert adurch die potentielle Energie der Kerne, d. h. die Bindung der Kerne an-inander. Die Anderung kann in einer Abschwächung bestehen — dann wird er mittlere Abstand der Atomkerne vergroßert — oder die Bindung wird ver-tarkt — die Kerne rucken naher zusammen. Welche der beiden Moglichkeiten n Einzelfall vorliegt, kann man aus dem Absorptionsspektrum ablesen.[3] Wird

[1] Vgl J. FRANCK und P JORDAN, Anregung von Quantensprüngen, S 289

[2] Naheres s J. FRANCK und P. JORDAN, l c ; J. FRANCK, Trans. Faraday Soc 1 (1925), ZS. f. phys Chem. 120, 144 (1926); H. SPONER, Optische Bestimmung er Dissoziationswärme von Gasen Erg d. exakt Naturw. 6, 75, 1927, sowie die n folgenden zitierten Originalarbeiten.

[3] Die Analyse des Bandenspektrums ergibt namlich direkt Tragheitsmoment owie Große der Schwingungsquanten im Anfangs- und Endzustand, damit also ie Änderung der Starke der Bindung.

die Bindungsenergie verringert und erfolgt die Anregung des Elektronensystems so schnell, daß die vor der Anregung nicht gegeneinander schwingenden Kerne während des Überganges ihre alte Lage beibehalten, so gewinnen sie ein Maximum an potentieller Energie, die in Schwingungsenergie der Kerne um die neue Ruhelage (größerer Kernabstand) umgesetzt wird. Dabei kann der Fall eintreten, daß der Gewinn an potentieller Energie die Zerfallsarbeit des angeregten Moleküls überschreitet, die Atome fahren mit kinetischer Energie auseinander.

Dieser Fall liegt bei den Halogenen vor. Chlor, Brom[1] und Jod[2] besitzen im sichtbaren Licht Bandenspektren, also diskontinuierliche Linienfolgen, die in einzelnen Teilbanden angeordnet sind. Die Linienfolge jeder Teilbande hat eine Häufungsstelle, welche (nahezu) mit der Bandkante zusammenfällt. Jede der Teilbanden entspricht einer bestimmten Änderung der kinetischen Energie der Kernschwingung (genauer einer bestimmten Änderung des Schwingungsquants) Die Bandkanten rücken mit abnehmender Wellenlänge immer näher aneinander, d. h. die Schwingungsquanten nehmen mehr und mehr ab, und konvergieren gegen eine gewisse Stelle, die Bandenkonvergenzstelle. An diese schließt sich ein kontinuierliches Spektrum an, in welchem zum Ausdruck kommt, daß bei diesen Wellenlängengebieten nicht nur bestimmte Quantenzustände möglich sind, sondern eine kontinuierliche Folge von (Quanten-) Zuständen Nach der Ansicht von J. Franck ist an der Konvergenzstelle die auf die Kerne übertragene Schwingungsenergie gleich der Dissoziationsenergie des angeregten Moleküls. Absorbiert das Molekül Licht, das dem diskontinuierlichen Bandensystem angehört, so kann das Molekül nicht spontan dissoziieren (höchstens bei sekundären Stoßen während der Verweilzeit). Bei Aufnahme von Strahlungsenergie aus dem Kontinuum wird dagegen die dem Kern übertragene Schwingungsenergie größer als die Dissoziationsenergie des angeregten Moleküls: Das Molekül dissoziiert spontan, wobei die Produkte, ein angeregtes und ein normales Atom, mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Abb. 51 veranschaulicht die Verhältnisse beim Chlor. Die Bandenkonvergenzstelle liegt bei 499,5 $\mu\mu$, für Brom bei 510,7 $\mu\mu$, für Jod bei 478,5 $\mu\mu$.[3]

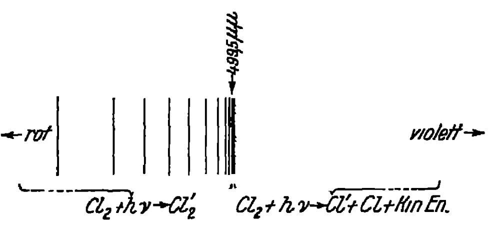


Abb. 51. Schematische Darstellung des Chlorabsorptionsspektrums Die Bandkanten, durch senkrechte Striche dargestellt, haben eine Konvergenzstelle bei $\lambda = 499{,}5\,\mu\mu$ Daran schließt sich nach violett hin ein kontinuierliches Absorptionsspektrum an, das durch horizontale Striche angedeutet ist

Nach diesen Überlegungen mußten also die Ergebnisse der Untersuchungen von W. Noddack über die Zersetzung der Halogene (experimentelle Einzelheiten s. S. 64f.) so formuliert werden.

$$\begin{aligned} Cl_2 &+ h\nu \longrightarrow Cl + Cl \\ Cl &+ CCl_3Br \longrightarrow CCl_4 + Br \\ Br &+ Br \longrightarrow Br_2, \end{aligned}$$

da die Versuche mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 440\,\mu\mu$ bis $391\,\mu\mu$ ausgeführt wurden, also in einem Gebiet, wo nach Franck spontane Dissoziation eintritt (nach Franck allerdings $Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl' + Cl$).

[1] H. Kuhn, ZS f. Phys 39, 77 (26)
[2] Mecke, Ann. d. Phys. 71, 104 (1923).
[3] Wegen Schwefel-, Selen- und Tellurdampf vgl. B. Rosen, ZS. f. Phys. 43, 69 (1927).

Nach dem Vorstehenden ist auch bei der photochemischen Bromwasserstoffbildung im blauen und violetten Licht mit einer direkten Dissoziation der Brommolekule zu rechnen. M. Bodenstein und H. Lütkemeyer haben die Bromwasserstoffbildung im weißen Licht eingehend studiert und als primare Lichtwirkung eine Spaltung des Brommoleküls angesehen. Nach den Versuchen blieb allerdings noch die andere Moglichkeit $Br_2' + Br_2 \longrightarrow 2\,Br + Br_2$ offen, weil die Verfasser bei hohen Drucken arbeiteten, also unter Verhaltnissen, wo noch jedes etwa gebildete Br_2' mit einem anderen Molekul zusammentreffen kann. Neue Versuche von G. Jung und W. Jost[1] bei niedrigen Drucken bis zu wenigen Millimetern Hg machten wahrscheinlich, daß die Anzahl primar gebildeter Br-Atome pro absorbiertes Quant nicht geringer ist als bei hoheren Drucken. Daß bei diesen Versuchen mit weißem Licht gearbeitet wurde, fallt wenig ins Gewicht, da die Hauptabsorption im Blauviolett liegt, dies ist aber gerade das Gebiet, wo nach Franck der Vorgang $Br_2 + h\nu \longrightarrow Br' + Br$ eintritt.

In neuerer Zeit haben Franck und seine Mitarbeiter die Untersuchung auch auf zweiatomige heteropolare Atome, die aus einwertigen Atomen aufgebaut sind, ausgedehnt. Die Absorptionsspektren der Ionenmolekule NaJ, KJ, CsJ, NaBr, KBr, KCl sind streng kontinuierlich[2]. Nach Franck dissoziieren diese Molekule bei Absorption in zwei normale Atome. Ist das Molekul dagegen nicht aus Ionen aufgebaut (es kann trotzdem heteropolar sein, d. h. die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte brauchen nicht zusammenzufallen), so erhalt man als niedrigste photochemische Zerlegungsstufe einen Zerfall in ein normales und ein angeregtes Atom, z. B

$$AgJ + h\nu \longrightarrow Ag + J' + \text{kin. Energ.}$$ [3]

Wahrscheinlich liegen die Verhaltnisse beim Jodwasserstoff ahnlich wie beim Silberjodid. Diese Annahme wird durch einen von Bonhoeffer und Steiner[4] sichergestellten Befund nahegelegt, nach welchem das im ultravioletten Gebiet zwischen etwa 230 $\mu\mu$ und 300 $\mu\mu$ liegende Absorptionsspektrum streng kontinuierlich ist. Auch M. Bodenstein und F. Lieneweg kamen auf Grund photochemischer Messungen zu dem Ergebnis, daß der Primärprozeß wahrscheinlich eine direkte Spaltung des HJ-Molekuls in die Atome ist, wie dies schon fruher E. Warburg angenommen hatte

$$HJ + h\nu \longrightarrow H + J,$$

worauf Sekundarreaktionen

$$H + HJ \longrightarrow H_2 + J$$
$$J + J \longrightarrow J_2$$

'olgen. Damit wird der experimentelle Befund $\gamma = 2$ erklart. Jedoch blieb nach Warburgs Messungen auch die Moglichkeit,

$$HJ + h\nu \longrightarrow HJ'$$
$$HJ' + HJ \longrightarrow H_2 + J_2$$

bestehen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Mechanismen ist nach M. Bodenstein auf zwei Weisen denkbar, einer rein energetischen und einer kinetischen. Der erste Weg ist dieser: Die Reaktion

[1] ZS. f. phys Chem. (B) 2, 201 (1929); s auch W. Jost, ZS f. phys. Chem. 134, 92 (1928)

[2] J Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. 43, 155 (1927)

[3] ZS f phys. Chem. 122, 287 (1926)

[4] Naheres s. J Franck und H Kuhn, ZS. f. Phys. 43, 164 (1927) Wegen der Dampfe von AgCl und AgBr vgl. J. Franck und H Kuhn, ZS. f. Phys. 44, 607 (1927).

$$HJ \longrightarrow H + J$$

benötigt 60000 cal pro Mol. Kleinere Quanten als die der Wellenlänge 470 $\mu\mu$ dürften daher, wie man aus Abb. 50 erkennt, die Reaktion nicht mehr hervorrufen, — abgesehen von den wenigen Zusammenstößen, bei denen das Energiedefizit durch thermische Energie ersetzt wird; dagegen braucht der Vorgang

$$HJ' + HJ \longrightarrow H_2 + J_2$$

nur etwa 5000 cal pro Mol. Schon sehr langwelliges Licht müßte aber die Reaktion ermöglichen. Es wäre daher eine Entscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Auffassungen gegeben. Die erste verlangt eine Empfindlichkeitsschwelle in der Gegend von 470 $\mu\mu$, die andere läßt einen Zerfall auch im langwelligen Licht erwarten. Leider ist auf diesem Wege die Entscheidung nicht zu erbringen, denn nach A. COEHN und K. STUCKARDT[1] hört die Absorption schon weit unterhalb 475 $\mu\mu$ praktisch vollkommen auf.

Somit bleibt nur die Möglichkeit kinetischer Untersuchung. Wenn die Zersetzung über den Weg $HJ' + HJ \longrightarrow H_2 + J_2$ läuft, so mußte es möglich sein, die Ausbeute durch Zusatz eines inaktiven Fremdgases zu verringern. Es würden z. B. die Moleküle zugesetzten Stickstoffs ebenfalls imstande sein, den angeregten HJ-Molekülen ihre Anregungsenergie abzunehmen:

$$HJ' + N_2 \longrightarrow HJ + N_2 + \text{kin Energ.}$$

Tatsächlich ergab sich aber bei Belichtung von Uviolglasröhrchen, von denen ein Teil mit 1 atm Jodwasserstoff, ein anderer mit 1 atm Jodwasserstoff + + 1,3 atm Stickstoff, ein dritter mit 1 atm Jodwasserstoff + 3,5 atm Stickstoff gefüllt waren, daß in allen derselbe Umsatz stattfand. Stickstoff hemmt also die Zersetzung nicht. Wenngleich dieser Befund allein auch nicht unbedingt für die Annahme $HJ + h\nu \longrightarrow H + J$ spricht,[2] im Verein mit der theoretischen Deutung der Absorptionsmessung von BONHOEFFER und STEINER kann man sie als nahezu sicher ansehen. Wahrscheinlich ist die von E. WARBURG untersuchte Zersetzung des Bromwasserstoffes ähnlich zu deuten.

Besondere Vorstellungen über die Primärwirkung des Lichtes entwickelte WEIGERT gelegentlich einer mit L. BRODMANN unternommenen Untersuchung[3] über die Umwandlung des in Aceton gelösten o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrobenzoesäure. Für diese Reaktion findet man das Güteverhältnis 1/2, das sich auch bei Konzentrationsänderungen von 0,5 bis 8%, also um das 160fache, nicht ändert. Nun hatte schon M. PADOA gefunden (vgl. S. 46), daß die Umwandlungsgeschwindigkeit im festen Zustand von der Orientierung des Aldehydkristalls zur Polarisationsebene des wirksamen Lichtes abhängt. Man kann sich vorstellen, daß das Angreifen der Strahlung an der Karbonylgruppe $C = O$ stattfindet, aber nur dann, wenn der elektrische Vektor der Strahlung eine Komponente senkrecht zur Verbindungslinie von C nach O hat. Photochemische Wirkung soll überdies nur dann stattfinden, wenn der elektrische Vektor mit der Richtung NO_2-Gruppe — CO-Gruppe übereinstimmt. In der Lösung sind alle Moleküle ungeordnet verteilt. Um einen qualitativen Überblick zu bekommen, kann man aber, wie bei manchen Überlegungen in der kinetischen Gastheorie, hinsichtlich der räumlichen Lage drei Abteilungen von Molekülen unterscheiden (vgl. Abb. 52).

---

[1] ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

[2] Es sind Fälle bekannt geworden, bei denen ein angeregtes Molekül mehrere Stöße erfahren kann, ohne daß die Anregungsenergie abgegeben wird.

[3] F. WEIGERT u. L. BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120, 24 (1926).

Abteilung I: Verbindungslinie C nach O ∥ elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und senkrecht zur Strahlungsrichtung,

„ II: Verbindungslinie C nach O ⊥ elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und parallel zur Strahlungsrichtung,

„ III: Verbindungslinie C nach O ⊥ elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und senkrecht zur Strahlungsrichtung.

Jede dieser Abteilungen zerfallt je nach der gegenseitigen Lage der CO und der NO_2-Gruppen zueinander wieder in zwei Unterabteilungen, wie dies die perspektivische Abbildung andeutet. Ein von links einfallender polarisierter

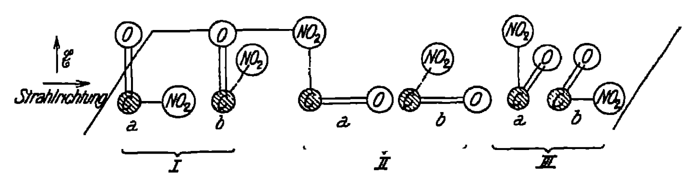


Abb. 52. Perspektivische Darstellung der möglichen Lagen eines o-Nitrobenzaldehyd-Moleküls in bezug auf Strahlrichtung und Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors eines polarisierten Lichtstrahls. Es sind nur die NO_2- und die CO-Gruppe gezeichnet Die strichpunktierte Linie zwischen C und NO_2 soll die gegenseitige Lage andeuten

Lichtstrahl, dessen elektrischer Vektor die Richtung E hat, wird unter den gemachten Annahmen nur von den Molekulen der Abteilungen II und III absorbiert. Photochemisch wirkt er aber nur im Falle IIa und IIIa, da nur dann die Schwingungsrichtung in die Verbindungslinie $NO_2 \ldots CO$ fallt. Nur $^4/_6$ aller Molekule, bzw. $^4/_6$ eines bestimmten Bruchteils aller Molekule können Licht absorbieren, aber nur $^2/_6$ photochemisch wirksames, d. h. nur die Hälfte aller absorbierenden Aldehydmolekule wandelt sich in Sauremoleküle um. Dasselbe gilt auch fur naturliches Licht, daß man sich aus polarisiertem Licht aller Richtungen zusammengesetzt denken kann.

D. Sensibilisierte Reaktionen

Im vorstehenden betrachteten wir Photoreaktionen, bei denen die von einem Molekul aufgenommene Strahlungsenergie entweder direkt oder auf dem Umweg uber einen sekundaren Stoß wahrend der Verweilzeit im Molekul selbst chemisch ausgenutzt wird. Es ist aber auch moglich, daß bei einem Stoß die Anregungsenergie auf ein zweites, artfremdes, selbst nicht absorbierendes Molekul übertragen wird und dieses dadurch in einen reaktionsfahigen Zustand gelangt. Das lichtabsorbierende Molekul dient dann nur dazu, der Strahlung einen geeigneten Energiebetrag zu entziehen, es wirkt als Sensibilisator. Die Vorbedingung für die Eignung als Sensibilisator ist naturlich, daß die aus der Strahlung aufgenommene und beim Stoß ubertragene Energie großer ist als die zum chemischen Umsatz benötigte Die sensibilisierten Reaktionen sind das Analogon zu der von Franck und seinen Mitarbeitern studierten sensibilisierten Fluoreszenz Das allgemeine Schema der sensibilisierten Gasreaktionen laßt sich durch die symbolische Gleichung andeuten:

$$X + h\nu \longrightarrow X'$$

$$X' + A_2 \longrightarrow A_2' \text{ bzw } X' + A_2 \longrightarrow A + A + X \text{ usw.}$$

wobei X das sensibilisierende Molekul oder Atom und A_2 ein Molekul des in Reaktion tretenden Gases ist.

Sensibilisierte Reaktionen sind seit langer Zeit bekannt und werden zum Beispiel bei der Trockenplatte praktisch ausgenutzt Es liegt auf der Hand,

daß vornehmlich die Untersuchung sensibilisierter Reaktionen im Gasraum zur Erkenntnis der hier herrschenden Gesetzmaßigkeiten führen wird.

Sehr einfach und ubersichtlich liegen die Verhaltnisse bei einem Versuch von J Franck und G. Cario.[1] Läßt man angeregte Quecksilberatome, deren Energiedifferenz gegen den Normalzustand großer ist als die zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls erforderliche Energie von 105000 cal, mit H_2-Molekülen zusammenstoßen, so ist die Moglichkeit einer Dissoziation gegeben Der Versuch wurde so angestellt, daß ein evakuiertes Quarzrohr, in dem sich etwas Quecksilber befand, durch ein angeschmolzenes Palladiumrohr mit Wasserstoff gefullt und mit einer Quarzquecksilberlampe bestrahlt wurde Um den Dampfdruck des Quecksilbers zu erhohen, ist das Rohr mit einem elektrischen Ofen umgeben, der es auf etwa 45° erwarmt. Um die Selbstumkehr der im Lampenrohr schon stark absorbierten Linie zu verhindern, geschah die Bestrahlung mit der Resonanzlinie 2536,7 Å.-E. unter Anblasen eines kraftigen Preßluftstromes gegen die Anode Während der Belichtung wird im Rohr befindliches CuO gerotet und gelbes WO_3 blauschwarz infolge Reduktion der Oxyde. Der Wasserstoff wird durch Zusammenstoße mit angeregten Quecksilberatomen, die mit einer gegenuber dem Normalzustand überschussigen Energie von etwa 120000 cal beladen sind, in die Atome zerspalten. Daneben bleiben noch die Moglichkeiten bestehen, daß die Anregungsenergie als Translationsenergie zerstreut oder vom H_2-Molekül als Rotations- und Schwingungsenergie aufgenommen oder zur Bildung von HgH + H verwendet wird.[2] Da atomarer Wasserstoff, wie J Langmuir fand, von der Glaswand adsorbiert wird, kann der Fortschritt der Reaktion durch die Druckabnahme mit einem Mc. Leod-Manometer verfolgt werden Auch das bei der Reduktion der Oxyde gebildete Wasser ließ sich nachweisen.

Die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Wasserstoffmolekule ist der Abnahme der Intensitat der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers mit wachsendem Wasserstoffdruck proportional Dies findet seine Erklarung darin, daß zwei Vorgange miteinander konkurrieren, nämlich

$$Hg' + H_2 \longrightarrow 2H + Hg$$
$$Hg' \longrightarrow Hg + h\nu$$

Der zweite Prozeß tritt dann ein, wenn ein Hg' Atom wahrend der Verweilzeit keinen Zusammenstoß erleidet, also bei geringen Wasserstoffdrucken.

In einer Reihe hier anschließender Arbeiten wird die Entstehung der Wasserstoffatome in ultraviolett bestrahlten Wasserstoff-Quecksilberdampf-Gemischen zu sekundaren Umsatzen mit Sauerstoff zur Wasserbildung oder zur Reduktion komplizierterer Verbindungen benutzt.[3]

Ein wesentlich komplizierteres System als J Franck und G. Cario untersuchte J. Eggert,[4] namlich die Sensibilisation der Maleinesterumlagerung durch Brom Wahrend die isomere Umwandlung der reinen Malein- in die Fumar-

[1] ZS. f. Phys 12, 162 (1922).

[2] K T. Compton und A. L. Turner, Phil. Mag. 48, 360 (1924); Phys. Rev 25, 606 (1925)

[3] R S. Dickinson, Proc Nat. Acad. Amer 10, 409, 1924, Mitchell, Proc. Nat Acad Amer. 11, 438, 1925; H. Scott Taylor, ZS. f. phys Chem 120 (1926), erreichte durch Anwendung wesentlich höherer Drucke (etwa 0,5 atm. Wasserstoff) etwa 250- bis 30000mal großere Reaktionsgeschwindigkeiten als Mitchell und Dickinson CO_2 und N_2 reagieren nicht mit dem atomaren Wasserstoff, CO unter Formaldehydbildung. Vgl auch die Angaben auf S 97 unter „Wasserstoff“.

[4] Phys ZS. 25, 19 (1924).

säure erst im U.-V erfolgt, kann sie durch Zusatz von Brom fur das sichtbare Licht sensibilisiert werden. Statt der Sauren selbst verwandte EGGERT ihre Äthylester, die mit abgemessenen Mengen CCl_4 verdünnt und mit einer bekannten Menge titrierter Bromlosung in CCl_4 versetzt werden Das System wurde mit den Linien 537 $\mu\mu$, 436 $\mu\mu$ und 365 $\mu\mu$ der Quecksilberlampe bestrahlt und die Energie thermoelektrisch gemessen. Die Ausbeute war viel größer als das Äquivalentgesetz verlangt: bei 18° wurden pro $h\nu$ der Wellenlange 565 $\mu\mu$ 436 Moleküle umgesetzt. Die Anzahl der reagierenden Moleküle ist proportional der absorbierten Lichtmenge, gleichgultig in welcher Farbe die Strahlung einfällt. Besonders merkwürdig ist der hohe Temperaturkoeffizient. Bei 10° Temperaturerhohung verdoppelt sich der Umsatz. Eine sichere Deutung dieser Resultate läßt sich noch nicht geben.

Gelegentlich einer auf Anregung von W. NERNST unternommenen Erweiterung der Untersuchungen von W. NODDACK (siehe oben) entdeckte H. GRÜSS,[1] daß sich die Photoreaktion

$$2CCl_3Br + O_2 = 2COCl_2 + Br_2 + Cl_2$$

durch Belichtung beigefugten Broms sensibilisieren läßt. Die Brombildungsgeschwindigkeit nimmt mit der Belichtung zuerst langsam zu, um bei totaler Absorption des Broms einen konstanten Wert zu erreichen. An dieser Autosensibilisation ließ sich das Äquivalentgesetz trotz des vom chemischen Standpunkt komplizierten Charakters bestatigen. Als Lichtquelle diente die durch ein Kupferoxydammoniakfilter (durchlassig fur 436 $\mu\mu$ und 406 $\mu\mu$) annahernd monochromatisch gemachte Strahlung einer Uviol-Quecksilberlampe. Die Energie wurde, unter Berucksichtigung der an der vorderen Glaswand des Reaktionstroges erfolgenden Reflexion, mit einer Thermosaule gemessen. Das Guteverhaltnis ergab sich im Mittel aus 16 Versuchen zu 0,885, also um 11,5% kleiner als das Äquivalentgesetz erfordert. Doch liegt diese Abweichung innerhalb der Fehlergrenze, die auf 20% geschatzt wird.

Eine Reihe interessanter, sensibilisierter photochemischer Reaktionen beschrieb F. WEIGERT.[2] Wasserstoff und Sauerstoff, die sich im sichtbaren Licht nicht vereinigen, verbinden sich nach Hinzufugen von Chlor ziemlich rasch. Schweflige Saure und Sauerstoff, deren Überfuhrung in Schwefeltrioxyd, wie A COEHN und H BECKER[3] zeigten, nur in dem von Quarz durchgelassenen Ultraviolett erfolgt, werden nach Zusatz von Chlor auch im sichtbaren Licht vereinigt. Belichtet man ein Gemisch von Chlor und Ozon mit Wellenlangen, die nicht vom Ozon, wohl aber vom Chlor absorbiert werden, so zerfallt das Ozon, wahrend das Chlor unverandert bleibt. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit der absorbierten Lichtmenge proportional und die Zerfallsgeschwindigkeit von der Ozonkonzentration unabhangig, solange diese von 5% bis 1‰ variiert. In einer neueren Arbeit konnte BONHOEFFER[4] diese Ergebnisse WEIGERTS beim Ozonzerfall bestatigen, außerdem aber gelang es ihm, das Verhaltnis der Anzahl absorbierender zur Anzahl reagierender Molekule zu bestimmen. Da der Ozonzerfall bei Gegenwart von Chlor auch im Dunkeln langsam erfolgt, wurde dem Belichtungsgefaß ein genau gleiches, aber verdunkeltes gegenubergestellt und beide durch ein mit Schwefelsaure gefulltes U-Rohr miteinander verbunden, das als Differentialmanometer wirkt und den Fortschritt der Reaktion an der mit fortschreitender Belichtung zunehmenden Druckdifferenz zu messen erlaubt

[1] ZS f Elektrochem. 29, 144 (1923)
[2] Ann. d. Phys (4) 24, 55, 243 (1907).
[3] ZS. f phys Chem 70, 105 (1910).
[4] ZS f Physik 13, 94 (1923)

Durch diese Anordnung kompensieren sich die Dunkelreaktionen in beiden Gefaßen Aus dem Licht einer Uviolquecksilberlampe wurden mittels eines Kupferoxydammoniakfilters die Wellenlängen $\lambda = 436\ \mu\mu$ und $406\ \mu\mu$ isoliert und damit das Reaktionsgefaß bestrahlt. Die Bestimmung der absorbierten Energie geschah mit einer Rubensschen Thermosaule, indem zuerst die durch das leere, dann die durch das gefüllte Reaktionsgefäß gehende Strahlung gemessen wurde. Daraus ergab sich die Anzahl der verschwundenen Ozonmolekule, dividiert durch die Anzahl eingestrahlter Quanten zu 2,03, d. h. pro eingestrahltes Quantum $h\nu$ verschwinden im Mittel 2 Ozonmolekule. Auch Brom sensibilisiert den Ozonzerfall, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa 15mal so groß, als bei der Sensibilisation durch Chlor· Es werden im Mittel 31 Ozonmoleküle pro $h\,\nu$ zersetzt.

Auch in festen Systemen sind sensibilisierte photochemische Reaktionen bekannt. Die praktisch wichtigste ist die Sensibilisierung der photographischen Trockenplatte.[1] Da das Bromsilber erst von $460\ \mu\mu$ an absorbiert, ist die Platte fur rotes Licht unempfindlich, obwohl die Energie langwelligeren Lichtes als $460\ \mu\mu$ zur Spaltung des Haloids ausreichen würde. Farbt man aber das Bromsilberkorn mit einem Farbstoff an, der rotes Licht absorbiert, so wird die Platte in einem Wellenbereich empfindlich, der sich im allgemeinen mit dem Absorptionsband des Sensibilisators deckt Das Maximum der Empfindlichkeit wird dabei gegenuber dem Absorptionsmaximum des Farbstoffes um 17 bis 27 Å.-E. nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Dies ist, worauf Franck[2] hinwies, gerade das Verhalten, das zu erwarten ist. Der Farbstoff nimmt die Energie $h\,\nu$ des roten Lichtes auf, gibt sie als mechanische Schwingungsenergie an ein AgBr-Molekul weiter und dissoziiert dieses quasithermisch. Die Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums erklart sich leicht aus dem Äquivalentgesetz: Die auf gleiche absorbierte Energie bezogene Ausbeute wächst, je langwelliger das Licht ist, solange die Energie $h\,\nu$ noch zur Spaltung ausreicht.

F. Weigert[3] untersuchte quantitativ die Sensibilisation der Auskopieremulsion durch Silber, von der man in der photographischen Kopiertechnik Gebrauch macht. Man kann namlich schwach ankopierte Bilder durch Nachbelichtung unter einer Gelbscheibe auch ohne Negativ weiter kräftigen, da das System durch das vorhandene Silber fur langwelliges Licht sensibilisiert ist Das Güteverhältnis ist in diesem Falle ungefahr 1.

V. Die Sekundärreaktionen

A. Reaktionsketten

Es kann heute nicht mehr verwunderlich erscheinen, daß es nicht nur eine große Anzahl photochemischer Reaktionen gibt, bei denen das Guteverhaltnis den Wert 1 unterschreitet, sondern auch solche, die eine viel zu große Ausbeute ergeben Die eingehende Betrachtung des Primaraktes der Lichtwirkung (Abschnitt 3 des vorigen Kapitels) lehrte, wie in gewissen Fallen geringe Ausbeuten zwanglos erklart werden konnen. Aber auch großere Guteverhaltnisse als 1 sind durchaus nicht ratselhaft. Im Falle geringer Überschreitung des Gesetzes wurde schon auf die Moglichkeit der Deutung durch Folgereaktionen hingewiesen; die konsequente Fortfuhrung dieses Gedankens fuhrt zu der Annahme, daß der Primarprozeß zwar dem Äquivalentgesetz gehorchen aber durch eine

[1] H. W. Vogel, Ber. d deutsch Chem Ges. 6, 1305 (1873).
[2] ZS. f. Physik 9, 259 (1922)
[3] Sitzungsber. Berl. Akad. in 1921, 641.

große Anzahl von Sekundärreaktionen so verwischt werden kann, daß der wirklich beobachtete Umsatz Ausbeuten von 1000 und mehr Molekeln pro absorbiertes Quant ergibt

Ein typisches Beispiel fur diesen Fall ist die klassische photochemische Reaktion, die Salzsaurebildung aus Chlor und Wasserstoff im Licht. Schatzungen ergaben,[1] daß das Güteverhaltnis in diesem Falle etwa 10^6 betragt, und neuere experimentelle Untersuchungen[2] zeitigten Quantenausbeuten von $2{,}5 \times 10^4$ bis bis $1{,}1 \times 10^5$ bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlange 436 $\mu\mu$. Eine von BODENSTEIN[3] gegebene Deutung dieses Verhaltens stützt sich auf die Annahme, daß das Licht nur dazu dient, den Mechanismus einer Reaktionskette auszulösen. Nach NERNST geht diese uber Chloratome, indem die Lichtwirkung in einer Spaltung des Chlormoleküls besteht und die gebildeten Atome nach dem Schema

$$\begin{aligned} &Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \\ &H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \\ &Cl + H_2 \ldots \end{aligned}$$

ohne Lichtwirkung weiter reagieren, bis die Kette schließlich außer durch Zusammenstoße von Cl + H durch solche von Cl + Cl und H + H, also unter Bildung von Cl_2 und H_2, abreißt. Wenngleich der Mechanismus in dieser einfachen Form nach spateren Untersuchungen nicht wahrscheinlich ist, so weist die Annahme einer Reaktionskette doch den richtigen Weg, der zur Erklärung der Überschreitungen des Äquivalentgesetzes in diesem und ahnlichen Fallen eingeschlagen werden muß Im besonderen ist die Annahme einer Reaktionskette bei der photochemischen Salzsaurebildung nach einer Untersuchung von WEIGERT und KELLERMANN[4] durchaus nicht mehr hypothetisch.

Um den Verlauf der Chlorknallgasvereinigung unmittelbar in den Anfangsstadien der Belichtung kennen zu lernen, wurde eine Erscheinung benutzt, die unter dem Namen „Draper-Effekt" bekannt ist: Belichtetes, zwischen Wasser eingeschlossenes Chlorknallgas zeigt, bevor das Gasgemisch sich nach Maßgabe der Absorption der Salzsaure im Wasser kontrahiert, eine deutliche Expansion. Diese Erscheinung beruht auf einer Erwarmung des Gases durch die Warmetonung der zu Anfang der Belichtung gebildeten Salzsaure. Da die Starke des Effektes mit der Lichtempfindlichkeit des Systems zunimmt, kann der Effekt als Maß fur die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit genommen werden Manometer registrieren die Expansion erst nach endlicher Zeit, sie wird deshalb direkt am Entstehungsorte mit Hilfe der TÖPLERschen Schlierenmethode beobachtet (Abb 53).

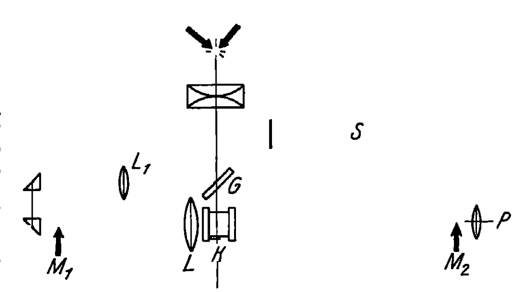


Abb 53 Anwendung der TÖPLERschen Schlierenmethode zum Nachweis der Nachwirkung bei der photochemischen Chlorknallgasreaktion

Ein schnell rotierender Sektor S gestattet, das Chlorknallgas in der Zelle K mit schnell hintereinander folgenden Lichtblitzen zu bestrahlen. Vor der Zelle

---

[1] M. BODENSTEIN, ZS. f. phys Chem 85, 329 (1913).

[2] G. KORNFELD und H MULLER, ZS. f. phys Chem. 117, 242 (1925) und A. COEHN und G HEYMER, Naturw 14, 299 (1926)

[3] l. c

[4] ZS. f. Elektrochem 28, 456 (1922), ZS. f phys Chem 107, 1 (1923).

war eine unbelegte Spiegelglasplatte G angebracht, welche einen Teil des Lichtes mittels zweier Spiegelprismen auf die Beleuchtungsmesserschneide M_1 leitete. Die Linse L_1 bildet den Lichtbogen scharf auf der Messerschneide ab L ist eine große, langbrennweitige Fernrohrlinse, die ein scharfes reelles Bild der Schneide M_1 auf die Schneide M_2 entwirft. Dicht hinter M_2 befindet sich das Objektiv P eines photographischen Apparates bzw. eines auf die Zelle K akkommodierten Fernrohres. Treten im Reaktionsgefaß optische Inhomogenitaten auf, so erscheinen sie im Fernrohr als erhellte oder verdunkelte Teile des Gesichtsfeldes, als Schlieren. Bei einer Tourenzahl des Sektorrades von etwa 600 pro Minute und einer Dauer von $^1/_{320}$ Sekunde für den Lichtblitz pro Umdrehung trat folgende Erscheinung auf: mit Einsetzen der Erregung des Chlorknallgases entwickelte sich langsam der Strahlengang in der Zelle, je nach der Stellung der Messerschneide dunkel auf hellem oder hell auf dunklem Grunde, verbreitete sich allmahlich und erfullte nach einiger Zeit die ganze Zelle. Die Erscheinung blieb auch dieselbe, wenn die Glasplatte so versetzt wurde, daß nach Einschalten einiger weiterer Prismen (in der Abbildung nicht gezeichnet) die Beleuchtung mit der Verzögerung einer halben Umdrehung nach der Erregung stattfand. Es liegt also eine typische Nachwirkungserscheinung vor

In diesem Befund ist aber naturlich kein Beweis fur oder gegen die vielen seit der NERNSTschen Formulierung vorgeschlagenen Reaktionsketten enthalten: Der Mechanismus der altesten exakt untersuchten photochemischen Reaktion (BUNSEN und ROSCOE[1]) ist noch immer ein Ratsel. Die Anwendung der bei der Untersuchung von Dunkelreaktionen bewahrten Methoden der chemischen Kinetik führte zwar zu Formeln, die wie jene von BODENSTEIN und DUX die Geschwindigkeit der Lichtreaktion gut zu beschreiben gestatten, aber es ist noch nicht sicher, durch welche Kombination von Teilreaktionen diese Annaherungsformeln theoretisch gedeutet werden konnen Es konnte aber festgestellt werden, daß die Lange der Reaktionskette durch ganz geringe Zusatze von Fremdgasen zum Teil wesentlich verkurzt, zum Teil ungeheuer vergroßert, vielleicht gar der Mechanismus uberhaupt in andere Bahnen gelenkt werden kann.

Schon BUNSEN und ROSCOE machten bei ihren Untersuchungen die Beobachtung, daß die photochemische Bildungsgeschwindigkeit der Salzsaure zu Beginn der Belichtung klein ist und dann allmahlich auf einen konstanten Wert ansteigt. Die Anfangsperiode, von BUNSEN und ROSCOE photochemische „Induktion" genannt, wird, wie LUTHER und GOLDBERG[2] feststellten, durch ganz geringe Sauerstoffspuren hervorgerufen. CHAPMAN und MC MAHON konnten dies bestatigen und zugleich nachweisen,[3] daß auch O_3, NO_2, ClO_2, NCl_3 und vor allem NH_3 reaktionsverzogernd wirken[4] Wie schwer es ist, sich von den letzten Spuren verzogernden Sauerstoffes frei zu machen, lehrt die Untersuchung von BODENSTEIN und DUX:[5] erst nach monatelangem Durchleiten elektrolytisch entwickelten Chlorknallgases durch die Apparatur wurde keine Induktion mehr beobachtet

Der Tatsache, daß sehr geringe Gasspuren die Reaktionsgeschwindigkeit merklich herabsetzten, steht jene gegenuber, daß manche Photoreaktionen durch

[1] „Photochem. Untersuchungen", OSTWALDS Klassiker der exakten Wiss. Bd 34 und Bd 38.

[2] ZS. f. phys Chem 56, 43 (1906)

[3] Journ. Chem. Soc London 97, 845 (1910)

[4] S die Zusammenfassung in A COEHN, Photochem. Vorgange in Gasen. Jahrb d. Radioakt u Elektronik 7, 577 (1910).

[5] l c

Spuren von Wasserdampf beschleunigt werden Oft ist überhaupt der Ablauf der Reaktion an die Gegenwart von Wasserdampf geknupft. Dies ist um so merkwurdiger, als der Wasserdampf in all diesen Fällen selbst keine Strahlung absorbiert, ihm also keine optisch-sensibilisierende Wirkung, sondern eine chemische zuzuschreiben ist, wenn man nicht mit WEIGERT annehmen will, daß in zufallig zusammengetretenen Komplexen aus den reagierenden Komponenten und Wasserdampfmolekülen unter dem Einfluß der Strahlung ein Elektronenübertritt von der einen zur anderen Komponente eintritt, der im trockenen System nicht moglich ist. Sowohl diese Annahme wie auch jene, die dem Wasserdampf die Rolle eines Zwischenreaktions-Katalysators zuschreibt, d h. eines Stoffes, der unter steter Neubildung an der Reaktion teilnimmt, sind vorerst nur hypothetisch.

In festem System sind Lichtreaktionen, die von Wasserdampf katalysiert werden, nur in geringer Zahl bekannt. Nach BAKER[1] ist ganz trockenes Chlorsilber gegen Licht vollig unempfindlich Auch bei dem von P. LENARD[2] untersuchten Zinksulfid ist zur photochemischen Zersetzung in Zink und Schwefel Wasserdampf unbedingt erforderlich. Besonders groß wird die schwarzende Wirkung des Lichtes, wenn das Sulfid mit Wasser bedeckt wird. Man konnte mit LENARD daran denken, daß durch die Adsorption einer Wasserhaut an der Oberflache des festen Körpers die Trennung von Zink und Schwefel bzw. Silber und Chlor befordert wird, gleichwie Wassermolekule durch Anlagerung an Salzmolekeln deren Spaltung in Ionen bewirken Zu einer ahnlichen Auffassung gelangte K. FAJANS[3] gelegentlich der Untersuchung der Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber durch Ionenadsorption.

Wahrend die Photolyse des Zinksulfids erst durch ziemlich betrachtliche Mengen Wasserdampf ermoglicht wird, sind die zur Herbeifuhrung mancher Lichtreaktionen in gasförmiger Phase notwendigen Feuchtigkeitsspuren nur gering Es ist daher leicht erklarlich, daß das Versagen dieser Reaktionen bei scharfer Trocknung gar nicht leicht zu beobachten ist, so daß die Angaben der verschiedenen Autoren uber den Einfluß der Trocknung einander oft widersprechen.

Von A. COEHN und H. TRAMM[4] wurden einige altere Beobachtungen uber den Einfluß der Feuchtigkeit auf photochemische Gasreaktionen einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und zugleich eine Reihe neuer Tatsachen gefunden. Die Trocknung der Gase geschah unter Vermeidung jeglicher chemischer Trockenmittel durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum.

Die schon fruher aufgestellte Behauptung, daß stark getrocknetes Chlorknallgas sich im sichtbaren Licht nicht vereinigt, wurde von BODENSTEIN und DUX[5] bis zu einem Wasserdampfdruck von 0,04 mm als nicht zutreffend gefunden. Mit Hilfe der nach der eben beschriebenen Methode hergestellten Gase konnten aber COEHN und TRAMM für einen darüber hinausgehenden Grad der Trocknung bestatigen, daß reines wasserdampffreies Chlorknallgas im sichtbaren Licht nicht reagiert. Ebenso ist nach ihren Versuchen die Zersetzung des Chlorwasserstoffes im Ultraviolett an die Anwesenheit von Wasserdampf gebunden. Die Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff ist

[1] Journ. Chem. Soc London 61, 728 (1892)
[2] Ann. d. Phys (4), 68, 553 (1922).
[3] ZS. f Elektrochem 28, 499 (1922); s. auch W STEINER, ZS f. phys. Chem 125, 275 (1927). K. FAJANS und W. STEINER, ebenda S 307
[4] Chem. Ber. 56, 458 (1923); ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).
[5] l c.

dagegen ebenso wie die Ozonbildung vom Wasserdampfdruck unabhangig. Durch Trocknung wird die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens herabgesetzt, die des Sulfurylchlorids sogar bis zum Ausbleiben der Vereinigung vermindert.

Die Frage, ob ein bis zum Ausbleiben der Salzsaurebildung im sichtbaren Licht getrocknetes Chlorknallgas sich im Ultraviolett nicht doch vereinigt, wurde von A. COEHN und G. JUNG[1] dahin entschieden, daß der Reaktionswiderstand, der die Vereinigung der Komponenten des Systems hindert, bei Aufnahme der strahlenden Energie in Form großerer Quanten auch ohne Mitwirkung des Wassers uberwunden wird Bei Bestrahlung mit Wellenlangen $\lambda < 300\,\mu\mu$ tritt auch in weitgehend getrocknetem Chlorknallgas Vereinigung ein. Der zur Herbeiführung der Vereinigung im sichtbaren Licht notwendige Wasserdampfgehalt liegt bei 10^{-6} mm Hg.

COEHN und JUNG vermuteten als Primarvorgang eine Anregung des Chlormolekuls im sichtbaren, sowie im ultravioletten Licht. Sie meinten, daß das mit dem großen Energiequantum des ultravioletten Lichtes angeregte Chlormolekul Wasserstoffmolekule aufzuspalten und so die Bildung von Chlorwasserstoff einzuleiten vermag, daß aber das nur mit dem kleineren Quantum des sichtbaren Lichtes angeregte Chlormolekül nicht die dazu notige Energie besitzt und hier zunachst eine Wirkung auf die vorhandenen Wassermolekule erfolgt. Man muß zwar mit FRANCK annehmen, daß die Primarwirkung des Lichtes im sichtbaren ($\lambda < 500\,\mu\mu$) und ultravioletten Licht in einer direkten Dissoziation des Moleküls in die Atome besteht. Trotzdem ließ die von COEHN und JUNG vorgeschlagene Formulierung für die Salzsäurebildung im sichtbaren und ultravioletten Licht vorhersehen, daß die Vereinigung von trockenem Wasserstoff-Chlorgemisch im ultravioletten Licht mit viel geringerer Quantenausbeute verlauft als die des feuchten Gemisches im sichtbaren Licht. Diese Vorhersage wurde durch A. COEHN und G. HEYMER[2] bestatigt. Beim trockenen Chlorknallgas im ultravioletten Licht ist die Reaktionskette, verglichen mit der des feuchten Gases, ganz bedeutend kürzer, wenn nicht überhaupt ganz anderer Art: Trockenes Chlorknallgas vereinigt sich im ultravioletten Licht mit einer Quantenausbeute, die sicher kleiner ist als 7 Moleküle Chlorwasserstoff pro absorbiertes Quantum.

Eine sichere Deutung dieser Ergebnisse ist noch nicht möglich. Man könnte denken, daß das Wasser in einer chemischen Dunkelreaktion in die Kette eintritt. Dagegen scheint jedoch zu sprechen, daß nur ganz außerordentlich geringe Wasserdampfmengen (10^{-5} mm Quecksilber) nötig sind, außerdem bleibt zunachst unverstandlich, warum bei Wasserdampfpartialdrucken großer als etwa 10^{-4} mm Hg die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsaure ganz unabhangig von der Wasserdampfmenge ist. Die Ansicht, daß der Primarakt der Lichtabsorption durch das Chlormolekul im feuchten Gas wesentlich anders ist als im trockenen, ist durch die genaue Untersuchung des Absorptionsspektrums durch G. KORNFELD und STEINER[3] widerlegt, das Absorptionsspektrum trockenen Chlors weist auch bei größter Auflosung keinen Unterschied gegen das des feuchten auf. Unwahrscheinlich ist auch die Vermutung von R. G W. NORRISH,[4] daß der große Umsatz fur ein Quantum sichtbaren Lichtes bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren daher ruhre, daß das Chlormolekul in der adsorbierten Wasser-

[1] Chem. Ber. 56, 696 (1923); ZS. f. phys. Chem 123, 705 (1924).
[2] Naturw. 14, 299, 1926. Bestatigt durch G. KORNFELD und H. MÜLLER, ZS f phys. Chem 117, 242 (1925); 118, 476 (1925).
[3] ZS. f. Phys. 45, 325 (1927).
[4] ZS. f phys. Chem. 120, 205 (1926).

haut an der Gefaßwand unter Mitwirkung des Wassers im Licht dissoziiert werde.

$$H_2O + Cl_2 \longrightarrow H_2O\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} \quad \text{(Oberflache)},$$

$$H_2O\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \text{Licht} \longrightarrow H_2O + 2\,Cl,$$

während im ultravioletten Licht auch die Dissoziation im Innern ohne Mitwirkung von Wasser erfolge. Gegen diese Ansicht sprechen u. a. Versuche von A. COEHN und G. HEYMER, welche ergaben, daß auch im ultravioletten Licht aus feuchtem Chlorknallgas etwa 10^4 Molekule Salzsäure pro absorbiertes Quant entstehen. Überdies müßte eine Vergroßerung der durchstrahlten Schichtdicke unter Beibehaltung der Konzentrationen von Wasserstoff, Chlor und Wasserdampf bei gleichbleibender Große der bestrahlten Wand einen Einfluß auf die photochemische Ausbeute haben. Das ist aber nicht der Fall, wie schon von BUNSEN und ROSCOE angestellte Versuche lehren, die auf diesem Wege das LAMBERTsche Gesetz fanden.[1] Auch zeigen Versuche von A. COEHN und G. HEYMER über Wandkatalyse bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung,[2] daß die Photosynthese des Chlorwasserstoffes im sichtbaren Licht vollstandig im Gasraum ablauft und nicht eines auslosenden Initialvorganges an einer Gefäßwand bedarf.

Ob die beim Belichten von Chlor in Gegenwart von ubersattigtem Wasserdampf eintretende Kondensation des Wassers, die sich durch Nebelbildung kundgibt, die Ursache zur Auslosung der Chlorknallgaskette ist, steht noch nicht fest. Die eingehende Untersuchung der Kondensationskerne durch E. RADEL[3] ergab, daß die im Licht gebildeten Kerne schnell wachsen und beim Verdunkeln wieder verschwinden. Der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Die Kerne zeigten keine Ladung.[4] Man hat gelegentlich die Ansicht vertreten, daß die Kerne als metastabile, chemisch nicht faßbare Zwischenprodukte, von denen die Salzsaurebildung ausgehe, anzusehen seien. Dann mußten sie aber auch in ungesattigtem Wasserdampf auftreten, weil die Chlorknallgasreaktion auch bei einem Wasserdampfdruck von 10^{-4} mm noch sehr schnell verlauft.

B. Geschwindigkeit und Temperatur-Koeffizient photochemischer Reaktionen

Ein chemischer Umsatz zwischen zwei Molekulen A und B kann nur bei einer gewissen Anzahl aller Zusammenstoße der Molekule A und B stattfinden (Kap. IV, S. 51 ff.). Diese Anzahl und damit die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ der Reaktion ist durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = a\,Z_{AB}\,.\,e^{-\frac{W}{RT}}$$

---

[1] BODENSTEIN, ZS. f phys Chem. 120, 217 (1926).

[2] Ber d deutsch Chem. Ges. 59, 1794 (1926)

[3] ZS f. phys. Chem 95, 378 (1920); s. a. P. V BEVAN, Proc Roy. Soc 72, 5 (1903).

[4] Schon früher hatte J J. THOMSON nachgewiesen, daß in feuchtem Chlorknallgas bei eintretender Reaktion keine Ionisation nachweisbar ist Im Einklang damit stehen die Ergebnisse von M. LE BLANC und M. VOLMER: Wenn überhaupt, können sicher nur weniger als 10^{-12} aller vom Licht aktivierten Chlormoleküle ionisiert sein

Die Aktivierungswärme W wird bei den Dunkelreaktionen aus dem thermischen Energieinhalt des Systems genommen. Nun kann man zwar bei lichtempfindlichen Systemen den Molekülen einer Art bestimmte, genau abmeßbare Energiebeträge zuführen und damit durch Änderung der Lichtintensität die Anzahl der aktivierten Moleküle dosieren, aber es ist nicht nötig, daß das im Licht aktivierte Molekül mit den aktivierten Molekülen der entsprechenden Dunkelreaktion identisch ist. Daraus ergibt sich, daß der Reaktionsverlauf im Licht auch ganz anders sein kann als im Dunkeln. So fand M. BODENSTEIN, daß die Jodwasserstoffzersetzung im Dunkeln bimolekular, also im Sinne der Gleichung

$$HJ + HJ = H_2 + J_2,$$

im Licht dagegen monomolekular, also im Einklang mit den schon besprochenen Überlegungen nach dem Schema

$$HJ = H + J$$

verlauft.

Unterliegt das ursprüngliche Reaktionsprodukt keinen weiteren Umsetzungen, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion, der im Zeitelement Δt erfolgende Umsatz Δx

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \{h\nu\},$$

wenn man mit $\{h\nu\}$ die Anzahl der im Zeitelement Δt absorbierten Lichtquanten bezeichnet. In diesem Falle ist das Äquivalentgesetz streng erfüllt. In den meisten Fällen aber reagieren die primär entstandenen Produkte weiter. Ist der anschließende Mechanismus einfach wie bei der Jodwasserstoffzersetzung, so ist

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n\{h\nu\}.$$

Dabei ist n ein Proportionalitätsfaktor, der im Falle der Zersetzung des Jodwasserstoffes oder Bromwasserstoffes gleich 2 ist. Reaktionen dieser Art nennt BODENSTEIN primäre Reaktionen[1]; das sind also solche Reaktionen, bei denen der auf den Absorptionsakt folgende chemische Umsatz einfacher Natur ist, weil die ursprünglichen Reaktionsprodukte bei der nachfolgenden chemischen Umsetzung keine neuen reaktionsfähigen Stoffe erzeugen. Die zur Beobachtung kommende Reaktionsordnung hängt ganz davon ab, wieviel Quanten pro Zeiteinheit vom System absorbiert werden. Ist die Absorption so stark, daß $\{h\nu\}$ — natürlich konstante Intensität der Belichtung vorausgesetzt — in weiten Grenzen von der Konzentration der absorbierenden Molekülsorte unabhängig ist, so ist $\{h\nu\}$ zeitlich konstant und die Geschwindigkeit daher

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k,$$

die Reaktion also von der nullten Ordnung. Sofern die Absorption, wie dies praktisch stets der Fall ist, auch von der Temperatur unabhängig ist, so ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit gleich 1. Dasselbe ist auch der Fall bei mittelstarker und schwacher Absorption. Bei mittelstarker Absorption ergibt sich die Anzahl der absorbierenden Moleküle aus dem BEERschen Gesetz Die Geschwindigkeit ist dann

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n \,.\, \{h\nu\} = n \,.\, E_0\,(1 - e^{-\alpha c}).$$

[1] Dieser Begriff darf nicht mit Primärakt verwechselt werden

Dabei bedeutet a den Absorptionskoeffizienten, C die Konzentration der absorptionsfähigen Moleküle, E_0 die Anzahl der in der Zeit Δt eingestrahlten Quanten. Bei schwacher Absorption ist die absorbierte Lichtenergie der Konzentration C proportional, die Geschwindigkeit daher

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n . \{h\nu\} = k . C,$$

der Reaktionsverlauf also monomolekular.

Tatsächlich ist im Sonnenlicht, bei dessen Benutzung BODENSTEIN den monomolekularen Zerfall des Jodwasserstoffes fand, die Absorption schwach und der Konzentration proportional. Zum Nachweis umgab er die mit Jodwasserstoff gefüllten Glasröhren mit weiteren Mänteln aus Glas und füllte einige von den Mänteln mit Luft, andere mit Jodwasserstoff. Nach längerer gleichzeitiger Belichtung erwies sich die Zersetzung des Jodwasserstoffes in den Innenröhren in beiden Fällen praktisch gleich. Eine erhebliche Absorption des wirksamen Lichtes innerhalb der verwendeten Schichtdicke trat also nicht ein

Zu den primären Reaktionen sind u a. auch die sensibilisierten Reaktionen zu zählen. Am eingehendsten ist der durch Chlor sensibilisierte Ozonzerfall untersucht:

$$2\,O_3 + Cl_2 + h\nu \longrightarrow 3\,O_2 + Cl_2.$$

WEIGERT[1] maß die Geschwindigkeit der Zersetzung durch die Ausdehnung, die eine bis 4% Ozon enthaltende, durch einen Schwefelsäurefaden in einer Kapillare abgesperrte Sauerstoffmenge nach Zusatz von zirka 5% Chlor infolge der Reaktion $2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2$ erfährt Den Verlauf zeigt Abb. 54. Der Druck ist auf der Ordinate, die Zeit auf der Abszisse aufgetragen. Der im Dunkeln (in der Abbildung schraffierte) konstante Druck stieg beim Belichten zunächst sehr stark, dann nach etwa fünf Minuten gleichmäßig an Beim Annähern der Lichtquelle (die Entfernung ist in der Abbildung angegeben) wird der Anstieg steiler. Beim Verdunkeln wird der Verlauf horizontal und beim Wiederbelichten steigt die Zersetzung in derselben Neigung wie vorher an, bis die Kurve ganz plötzlich horizontal wird und beim Verdunkeln konstant bleibt. Wenn kein Ozon mehr vorhanden ist, hört die Zersetzung mit einem scharfen Knick auf. Die Reaktion ist also von der Ozonkonzentration völlig unabhängig, die Zersetzung des Ozons also von der nullten Ordnung. Dieses Verhalten kann man unter der Annahme deuten, daß im Licht angeregte Chlormoleküle entstehen, welche ihre Energie an Ozon abgeben, wobei dieses zerfällt Da die Reaktion aber auch bei sehr geringer Ozonkonzentration von dieser unabhängig ist, muß man annehmen, daß entweder das angeregte Chlormolekül seine Energie überhaupt nur an Ozonmoleküle abgeben kann oder aber an ein anderes Chlormolekül, das dann an seine Stelle tritt. Dieser von BODENSTEIN[2] diskutierten Deutung steht allerdings u. a. die FRANCKsche Annahme der spontanen Dissoziation des Chlormoleküls bei der hier in Frage kommenden Wellenlänge entgegen.

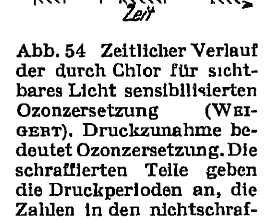


Abb. 54 Zeitlicher Verlauf der durch Chlor für sichtbares Licht sensibilisierten Ozonzersetzung (WEIGERT). Druckzunahme bedeutet Ozonzersetzung. Die schraffierten Teile geben die Druckperioden an, die Zahlen in den nichtschraffierten Teilen die Entfernung der Lichtquelle vom Reaktionsgefäß in Zentimetern

Mit größerer Sicherheit läßt sich der Mechanismus der (nicht sensibilisierten) Ozonzersetzung im roten Licht angeben Hier findet offenbar der Vorgang

[1] F. WEIGERT, ZS f Elektrochem. 14, 591 (1908).

[2] ZS. f. phys. Chem 120, 129 (1926).

$O_3' + O_3 = 3\,O_2$ statt. Denn nach den Messungen von KISTIAKOWSKI[1] hemmen Zusätze von O_2, CO_2, CO, N_2, Ar, He die Zersetzungsgeschwindigkeit. Das ist so zu verstehen, daß mit den Stößen $O_3' + O_3$, die zur Zersetzung führen, Stöße der Art $O_3' + N_2$ konkurrieren, d. h. Stöße, bei denen die Anregungsenergie chemisch nutzlos verbraucht wird. Daß die verschiedenen Zusatzgase verschieden stark hemmen, also z. B. weniger Stöße $O_3' +$ He als $O_3' +$ CO mit einer Energieabgabe des O_3' verbunden sind, findet sein Analogon in der Auslöschung der Fluoreszenz von Quecksilber durch beigemischte Gase, auch hier wirken verschiedene Gase verschieden stark. Aus dieser Annahme ergibt sich für die Ozonzersetzung im sichtbaren Licht die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \{h\nu\} \cdot \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_3] + k_3[O_2] + k_4[N_2] + \ldots}$$

Entstehen durch den ursprünglichen chemischen Prozeß instabile reaktionsfähige Produkte, die im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen ihrerseits weitere reaktionsfähige Stoffe neu bilden — derartige Reaktionen nennt BODENSTEIN Sekundärreaktionen —, so wird der Gesamtvorgang so sehr kompliziert, daß es schwierig wird, die Versuchsergebnisse durch eine theoretisch deutbare Formel wiederzugeben. Der einzige Fall, bei dem dies mit großer Sicherheit gelang, ist die photochemische Bromwasserstoffbildung.[2] Die Untersuchung der Kinetik der Dunkelreaktion[3]

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr$$

hatte ergeben, daß die Reaktion über die folgenden Zwischenstufen verläuft:

1. $Br_2 \longrightarrow Br + Br$,
2. $Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$,
3. $H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$,
4. $H + HBr \longrightarrow H_2 + Br$,
6. $Br + Br \longrightarrow Br_2$.

Vorgang 2. ist der langsamste. Er bestimmt also das Tempo der Gesamtreaktion. Dagegen erfolgen die Prozesse 3. und 4. nahezu bei jedem Stoß, beide konkurrieren miteinander unter Rückbildung je eines Bromatoms. Daher ist das Gleichgewicht zwischen 1. und 6., also das Gleichgewicht der Bromdissoziation dauernd eingestellt. Vergrößert man nun die im thermischen Gleichgewicht mit den Brommolekülen stehende Konzentration der Bromatome durch Bestrahlung mit blauviolettem Licht, so steigt die Geschwindigkeit der Reaktion an, und zwar bei genügender Lichtintensität und geeigneter Temperatur so schnell (bei etwa 200° auf das 300fache der Dunkelreaktion), daß man die Dunkelreaktion $Br_2 \longrightarrow 2\,Br$ vernachlässigen kann. An ihre Stelle tritt der Vorgang

1a. $Br_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Br$.

Der Umstand, daß die Zwischenprodukte H und Br sich nicht anhäufen, also nicht in faßbaren Konzentrationen auftreten, spricht dafür, daß sie ebenso schnell verschwinden wie auftreten, also $+\frac{\Delta H}{\Delta t} = -\frac{\Delta H}{\Delta t}$ bzw. $+\frac{\Delta Br}{\Delta t} = -\frac{\Delta Br}{\Delta t}$ ist. Nach dem obigen Schema ist die Bildungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffes

$$+\frac{\Delta HBr}{\Delta t} = k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2] + k_3[H]\ [Br_2] - k_4[H]\ [HBr]\ .\ .\ .$$

[1] ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1925)

[2] M. BODENSTEIN und H. LUTKEMEYER, ZS. f. phys. Chem. 114, 208, 1925.

[3] M. BODENSTEIN und LIND, ZS. f phys. Chem. 57, 168, 1906

Die darin vorkommenden Großen [H] und [Br] erhält man, indem man $+\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$, $-\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$, $+\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$, $-\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$ aus den Gleichungen 1a, 2, 3, 4, 6 ausrechnet und daraus die im stationaren Zustand, also bei $+\frac{\Delta[H]}{\Delta t}=-\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$ und $+\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}=-\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$ vorhandenen H- und Br-Atomkonzentrationen bestimmt. Durch Einsetzen in die Gleichung auf S. 86 (unten) ergibt sich dann

$$+\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t}=2k_2\cdot\frac{[H_2]\sqrt{\frac{\{h\nu\}}{k_6}}}{1+\frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Genau dasselbe Gesetz fanden Bodenstein und Lind[1] bei der Untersuchung der entsprechenden Dunkelreaktion, nur daß an Stelle von $\sqrt{\frac{\{h\nu\}}{k_6}}$ die Große $\sqrt{\frac{k_1}{k_6}[Br_2]}$ tritt. Es ist also gleichgultig, ob die zur Einleitung der Reaktionskette notwendigen Br-Atome durch Licht oder thermisch erzeugt werden. Die Teilreaktion 2:

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$$

ist die einzige, die stark temperaturabhangig ist, die Reaktionen 3 und 4 sind, abgesehen von der nur geringen Erhohung der gaskinetischen Stoßzahl, von der Temperatur unabhangig, ebenso 6 und naturlich auch 1a. Dagegen fuhrt bei der Reaktion

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$$

nur ein sehr geringer, stark temperaturabhängiger Bruchteil aller Stoße zum Umsatz. Es liegt in der Eigenart des Mechanismus dieser Reaktion, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Lichtintensitat ist, und man erkennt, daß die Frage nach der Gultigkeit des Äquivalentgesetzes in diesem Fall uberhaupt gar keinen Sinn mehr hat, wenn man nicht das Äquivalentgesetz uberhaupt nur auf den Primärakt anwenden will, dann aber ist das Äquivalentgesetz identisch mit dem Gesetze der quantenhaften Absorption uberhaupt.

Auch für die Bildung von Phosgen und Chlor aus Kohlenoxyd ist die Wurzel aus der absorbierten Energie maßgebend. Man kann vermuten, daß auch hier ein stationarer Zustand zwischen den Vorgangen

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl,$$
$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$$

besteht. Jedoch haben die von Bodenstein und seinen Mitarbeitern ausgefuhrten Geschwindigkeitsmessungen bisher noch keine theoretisch deutbare Geschwindigkeitsformel ergeben.

Noch ratselhafter ist der Mechanismus der Salzsaurebildung im Licht aus Chlor und Wasserstoff, bei der in nicht zu stark getrockeneten Gasen pro $h\nu$ blauen Lichtes etwa 10^4 Cl_2-Molekule umgesetzt werden. Die erste eingehende Geschwindigkeitsuntersuchung verdanken wir Bodenstein und Dux Sie verwandten eine Anordnung, die in Abb. 55 wiedergegeben ist. Im Elektrolyseur A von $^3/_4$ Liter Inhalt wurde aus konzentrierter Salzsaure Chlorknallgas entwickelt

[1] ZS f. phys Chem 57, 168 (1906)

Das Gas strich durch drei Spiralwaschflaschen, eine mit Wasser, zwei mit konzentrierter Schwefelsaure, durch ein Filter von Asbestfasern und konnte dann entweder direkt zu einem Absorber oder durch das Reaktionsgefaß F geführt werden. Dieses bestand aus einem zylindrischen Glasrohr von 33 mm äußerem Durchmesser und etwa 25 cm Lange, oben und unten mit kapillaren Leitungen verbunden. Verschlossen wurden diese durch schräg gebohrte Kapillarhahne, die mit gut chloriertem Hahnfett geschmiert waren. Das Reaktionsgefaß war fest an einem Wandbrett montiert, auf dem auf Schienen eine lichtdichte Kassette R mit Schieber l über dasselbe geschoben werden konnte, oder ein DEWAR-Gefaß mit flussiger Luft, oder ein Solenoid, das die mit Eisenfeilicht gefullte Kugel K zu heben und damit nach dem Wiederverdampfen von Chlor

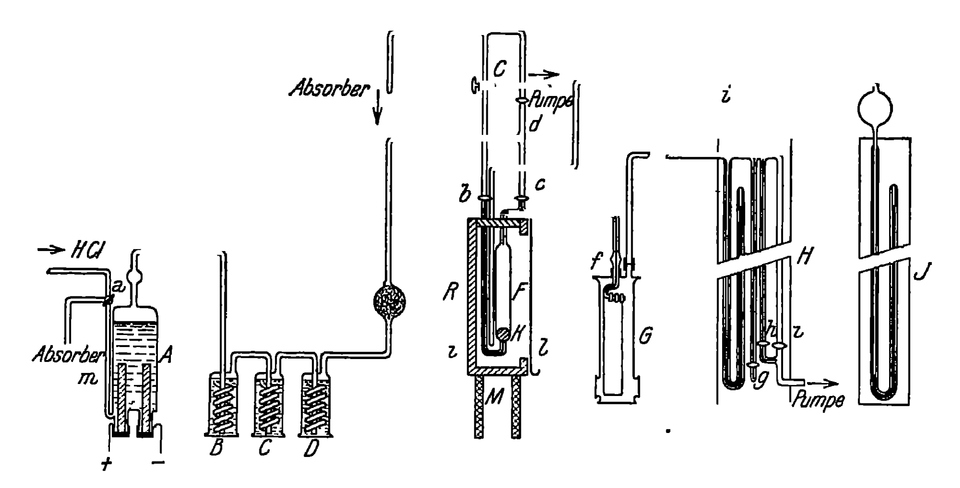


Abb 55. Anordnung von M. BODENSTEIN und DUX zur Messung der Geschwindigkeit der Chlorknallgasreaktion. A Elektrolyseur zur Herstellung des Chlorknallgases. B, C, D Waschflaschen zur Reinigung und Trocknung F Reaktionsgefäß. G Quarzspiralmanometer. H Quecksilbermanometer J Tensionsthermometer

und Salzsäure die Gase zu mischen gestattete. Seitlich kommunizierte das Reaktionsgefäß mit dem Quarzmanometer G, einer flachen Spirale von etwa vier vollen Windungen mit 25 cm langem Zeiger, dessen Ende einer am Manometer selbst angeschmolzenen festen Spitze gegenuber steht Beide Spitzen, mit Flußsaure geatzt, konnen durch Einlassen oder Entfernen der Luft im Manometermantel mittels der engen Rohren g und h unter Beobachtung mit einem Mikroskop aufs exakteste zum Einspielen gebracht werden; der am Quecksilbermanometer H abgelesene Druck gibt dann den Druck des Gases im Reaktionsgefäß.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Formel

$$+\frac{\Delta[\mathrm{HCl}]}{\Delta t} = k \cdot \frac{J_0 [\mathrm{Cl_2}]^2}{[\mathrm{O_2}]}$$

darstellen. Entgegen einem von BALY und BARKER[1] veroffentlichten Befund, daß einer Vergroßerung der Lichtintensitat auf das sechsfache ein zwolffacher Umsatz entspräche, konnten G. KORNFELD und H. MÜLLER[2] die strenge Proportionalitat von Ausbeute und Lichtintensitat, also das VAN'T HOFFsche Licht-

[1] Trans. Chem Soc. 119, 653 (1921).
[2] ZS f. phys. Chem 117, 242 (1925).

mengengesetz erneut bestätigen, das auch dann gewahrt bleibt, wenn die eingestrahlte Intensität auf $^1/_{64}$ geschwächt wird. Die geschwindigkeitshemmende Wirkung des Sauerstoffes, der sich nur sehr schwer weitgehend entfernen läßt, ist für viele photochemische Chlorreaktionen charakteristisch, aber noch nicht befriedigend gedeutet. Die von BODENSTEIN und DUX aufgestellte empirische Geschwindigkeitsformel muß natürlich als Annäherungsformel angesehen werden, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Formel kinetisch aus der Annahme gewisser Teilreaktionen abzuleiten. N. THON[1] hat die bis 1925 vorliegenden Messungen der photochemischen Salzsäurebildung, vornehmlich vom Standpunkt der Reaktionskinetik, zusammengestellt.

Man hat lange Zeit geglaubt, daß der häufig beobachtete geringe Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit für photochemische Reaktionen charakteristisch sei. Dabei versteht man unter Temperaturkoeffizient das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei zwei um 10° voneinander verschiedenen Temperaturen. Dieses Verhältnis ist bei den Dunkelreaktionen und normalen Temperaturen im allgemeinen rund 2 und nimmt oft mit wachsender Temperatur langsam ab. Einige Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen vereinigt Tabelle 13.[2]

Tabelle 13. Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen

Lichtempfindliches System	Temperaturbereich	Temp.-Koeff.
Chininsulfat + CrO_3	+ 20° bis + 70°	+ 1,04
Photographische Platte mit Entwicklung	— 190° „ + 20°	+ 1,03
Anthracen (Polymerisation)	— 32° „ + 90°	+ 1,00
	+ 154° „ + 164°	+ 1,21
Br_2 + Benzol	+ 6° „ + 19°	+ 1,40
Vinylchlorid (Polymerisation)	+ 15° „ + 25°	+ 1,03
$HgCl_2 + FeCl_2$ in H_2O	+ 20° „ + 60°	+ 1,04
H_2O_2 (Zersetzung)	+ 21° „ + 34°	+ 1,32
$H_2 + Br_2$	+ 160° „ + 210°	+ 1,50
2 HJ + O (wässerige Lösung)	+ 5° „ + 50°	+ 2,07
CHJ_3 + O (in Benzol)	+ 6° „ + 51°	+ 2,61
Br_2 + Toluol		+ 1,8
$H_2 + Cl_2$	+ 10° „ + 60°	+ 1,1 bis 1,5
$CO + Cl_2$		+ 0,9

Wenngleich der Temperaturkoeffizient in manchen Fällen nahezu gleich 1 ist, so sind doch auch beträchtliche Abweichungen bekannt. Dieses Verhalten ist aber verständlich. Wenn der ursprüngliche Lichtvorgang Produkte erzeugt, die selbst wieder reaktionsfähige Stoffe neu bilden, so wird die Größe des Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion ganz davon abhängen, ob und wie die Folgereaktionen durch die Temperatur beeinflußbar sind. Stets ist der Vorgang der Lichtabsorption selbst in weiten Grenzen von der Temperatur unabhängig, wie man aus der bei erhöhter Temperatur im allgemeinen nur sehr geringen Veränderung der Absorptionsspektren ersieht. Als vollständig aufgeklärt kann der Temperaturkoeffizient der Bromwasserstoffbildung gelten. Er rührt allein von dem der Teilreaktion $Br + H_2 = HBr + H$ her. Diese endotherme

[1] Fortschr. d. Chem., Phys. u. Phys. Chem., Bd. 18, H. 11.

[2] J. PLOTNIKOW stellte in seinem „Lehrbuch der Photochemie" eine größere Zahl von Messungen des Temperaturkoeffizienten zusammen.

Reaktion findet nur bei einer bevorzugten Zahl von Stoßen $Br + H_2$ statt. Die notwendige Aktivierungsenergie (s. S. 51) beträgt 17640 cal, so daß die „erfolgreichen“ Stoße den Bruchteil $e^{-\frac{17640}{RT}}$ aller vorkommenden ausmachen, somit bei 300° nur 10^{-13} aller Stöße. Man kann also den geringen Temperaturkoeffizienten nicht als charakteristisch für die Photoreaktionen ansehen, es sei denn, daß man darunter den Temperaturkoeffizienten der primaren Lichtwirkung selbst versteht. So wäre nach der früheren Auffassung ein Temperaturkoeffizient kleiner als 1, wie ihn E. HEISENBERG bei der Phosgenbildung fand, vollstandig unverständlich. Jede einzelne Teilreaktion hat natürlich, sofern die ARRHENIUSsche Annahme der aktivierten Moleküle zu Recht besteht, woran kaum gezweifelt werden kann, einen Temperaturkoeffizienten größer als 1. Aber es ist nicht überraschend, daß im Spiel der Dunkelreaktionen, die auf die primare Lichtwirkung folgen, auch einmal eine solche vorkommt, welche hemmend und zugleich mit steigender Temperatur viel geschwinder als die reaktionsfordernden Teilreaktionen wirkt.

Bemerkenswert, aber noch nicht theoretisch gedeutet, ist die bei manchen Reaktionen gefundene Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wellenlange. Tabelle 14 enthalt einige solcher Angaben.

Tabelle 14. Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wellenlänge des Lichtes

Lichtempfindliches System	Lichtfarbe gelb	grün	blau	viol.	ultra-viol.	Autor
Silbercitratpapier			1,91		1,07	PADOA und MERVINI
Gewohnl. photogr. Platte ..			1,05	1,05	1,05	PADOA und MERVINI DALETZKI
Schwach vorbelichtete Platte .	1,04	1,04	1,03			DALETZKI
Mit Pinachrom sensib. Platte.	1,08	1,08	1,04			DALETZKI
Salicyliden-β-Naphthylamin ...		1,08	1,45		1,39	PADOA und ZAZZARONI
Chlorknallgas		1,50	1,31	1,21	1,17	PADOA und BUTIRONI

Soweit die bisher vorliegenden Angaben uberhaupt einen Schluß zulassen, scheint der Temperaturkoeffizient mit wachsender Wellenlange schwach zuzunehmen. Vielleicht hängt dies damit zusammen, daß ein mit langwelligerem Licht aktiviertes Molekul, um reaktionsfahig zu werden, großere kinetische Energie besitzen muß, als ein mit kurzwelligerem Licht aktiviertes Molekul (vgl auch S. 70 f.).

C. Stationäre Zustände in belichteten Systemen

Die photochemische Salzsaurebildung und die Jodwasserstoffzersetzung im Licht sind Typen zweier Klassen photochemischer Prozesse. Die Reaktion

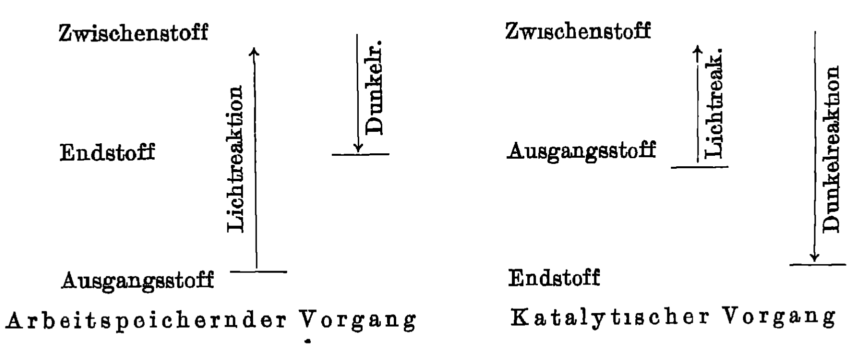
$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

verlauft auch im Dunkeln von selbst, nur bei Zimmertemperatur unvergleichlich viel langsamer als im Licht, dieses wirkt nur beschleunigend, den „Reaktionswiderstand“ beseitigend: die photochemische Chlorwasserstoffbildung ist eine katalytische Lichtreaktion. Eingehend untersuchte katalytische Photoreaktionen sind die Phosgenbildung aus Kohlenmonoxyd und Chlor, die Ozonzersetzung, die Oxydation von Jodwasserstoff in wasseriger Losung, die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und die Oxydation von Chinin durch Sauer-

stoff oder Chromsaure. Weniger haufig ist die Zahl der Reaktionen vom Typus der Jodwasserstoffzersetzung. Hier wird durch das Licht den chemischen Kräften entgegen Arbeit geleistet, man nennt sie arbeitspeichernde photochemische Vorgange. Der wichtigste Repräsentant ist die Bildung von Stärke aus Kohlensäure und Wasser in der pflanzlichen Zelle, die Assimilation

$$nCO_2 + nH_2O = (CH_2O)n + nO_2.$$

Andere arbeitspeichernde Vorgange sind die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen, die Bromwasserstoff-, Chlorwasserstoff-, Kohlensaure- und Wasserdampfzersetzung, die Bildung von Ozon aus Sauerstoff und andere mehr. M. BODENSTEIN entwickelte eine Vorstellung — die, wie wir sahen, auch einer tieferen Begrundung nicht entbehrt —, nach der alle photochemischen Vorgange, die katalytischen sowohl als auch die arbeitspeichernden, primar energiespeichernd verlaufen, namlich unter Bildung eines — vorerst noch hypothetischen — instabilen, energiereichen „Zwischenstoffes", der sich in einer rein chemischen Dunkelreaktion umsetzt. Je nachdem nun das entstehende Endprodukt dieses thermischen Vorganges energetisch hoher oder niedriger steht als der Ausgangsstoff, haben wir einen arbeitspeichernden oder einen katalytischen photochemischen Prozeß vor uns. Folgendes von BODENSTEIN angegebene Schema mag die Verhältnisse illustrieren.



Jedoch lassen sich Reaktionen auffinden, die bei Bestrahlung nicht vollständig verlaufen, sondern einem bestimmten, von außeren Faktoren bedingten stationaren Zustand zustreben. So ist z. B. bekannt, daß Sauerstoff im Licht der Quarzlampe weitgehend in Ozon verwandelt wird, dagegen wird reines Ozon bei derselben Bestrahlung teilweise zersetzt. Beim zweiten Prozeß spielt das Licht die Rolle eines Katalysators, denn die im Dunkeln bei gewohnlicher Temperatur neben Sauerstoff beständige Menge Ozon ist unmeßbar klein, der umgekehrte Vorgang hingegen, die Ozonbildung, ist ein arbeitspeichernder Prozeß. Das Licht verschiebt also hier den thermischen Gleichgewichtszustand; es bildet sich ein neuer, von der Art der Bestrahlung abhangiger Zustand aus, von dem das System nach Aufhoren der Belichtung in den Zustand des gewohnlichen „Dunkelgleichgewichtes" zurückzukehren strebt. Der stationare Zustand im Licht entsteht — wie die wahren thermodynamischen Gleichgewichte — aus der Gegenwirkung zweier Reaktionsgeschwindigkeiten. Zwei Falle sind bisher bekannt und untersucht:

1. Nur die eine Reaktionsrichtung ist lichtempfindlich, bei ausreichender Anhaufung ihrer Produkte erfolgt die Ruckbildung der Ausgangsstoffe von selbst mit solcher Geschwindigkeit, daß sich aus dem Gegeneinander von Licht- und Dunkelwirkung ein bestimmtes Konzentrationsverhaltnis der Reaktions-

produkte beider Wege als stationarer Zustand einstellt. Hierher gehört die Polymerisation des Anthracens. Ist bei Vorgangen dieser Art die Dunkelgeschwindigkeit unmeßbar klein, so geht die Lichtreaktion praktisch zu Ende, wie bei der Zersetzung des Ammoniaks im ultravioletten Licht (COEHN und PRIGENT).

2. Beide Reaktionsrichtungen sind lichtempfindlich, in beiden wirkt das Licht, aber mit verschiedener Wellenlange. Hieher gehört das von E. WARBURG und F. REGENER untersuchte Ozon und die von A. COEHN und seinen Mitarbeitern untersuchten Fälle der Bildung und Zersetzung von SO_3, HCl, HBr, HJ, $COCl_2$, H_2O und CO_2.

Die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion, τ_r und τ_g, bestimmen den Temperaturkoeffizienten τ des stationaren Zustandes:

$$\tau = \frac{\tau_r}{\tau_g}.$$

Wird die Lage des stationaren Endzustandes bei Temperaturänderungen nicht beeinflußt, so haben die Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion denselben Temperaturkoeffizienten. Dieses Verhalten wurde beim Gleichgewicht

$$2\,SO_3 \rightleftarrows 2\,SO_2 + O_2$$

gefunden. Sind die Temperaturkoeffizienten beider Geschwindigkeiten verschieden, so hat der stationäre Lichtzustand selbst auch einen Temperaturkoeffizienten. (Beispiel: Anthracen $\rightleftarrows$ Dianthrazen.)

Zur Untersuchung des Temperaturkoeffizienten des Schwefeltrioxydgleichgewichtes benutzten COEHN und BECKER bei hoheren Temperaturen (bis 800°) die in Abb. 56 gezeichnete Anordnung. Um das etwa 1 m lange Leucht-

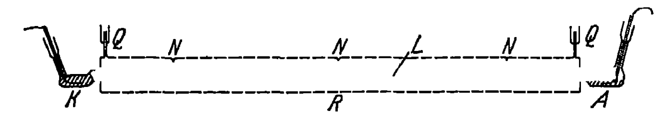


Abb. 56. Anordnung zur Untersuchung des Temperaturkoeffizienten des Schwefeltrioxydgleichgewichts (nach COEHN und BECKER)

rohr einer Quarzlampe (K = Kathode, A = Anode) ist ein weiteres Rohr R aus undurchsichtigem Quarz herumgelegt und an den Enden damit verschmolzen Die Zuleitung des Gasgemisches zu dem ringförmigen Reaktionsraum und die Ableitung geschieht durch die beiden mit Quecksilberschliffen Q versehenen Ansatze. Um das außere Rohr ist ein Nickeldraht gewickelt und weiter als Warmeschutz eine starke Asbestschnur, um so durch elektrische Heizung beliebige Temperaturen im Reaktionsraum herstellen zu konnen. Die Temperaturmessung geschah mit Thermoelementen, die in die drei kleinen Napfchen N eingefuhrt waren. Mit dieser Apparatur wurden Versuche bei 450°, 600° und 800° angestellt: es ergab sich stets dasselbe Gleichgewicht Bei Messungen im Intervall von 50° bis 100° in der COEHN-BECKERschen Lampe (s. S. 94) wurde ebenfalls stets derselbe Endzustand erreicht.

22. Ozon. Von gasformigen Systemen hat man zuerst beim Ozon hier in Betracht kommende Tatsachen gefunden Es ist seit langem bekannt, daß beim Durchgang stiller Entladungen durch Luft oder Sauerstoff Ozon entsteht. Von NERNST wurde zuerst die Vermutung ausgesprochen,[1] daß man es dabei mit einem photochemischen Prozeß zu tun habe In der Tat gelang es LENARD (1900),

[1] Ber üb. d. erste Jahresvers d. Deutsch. elektrochem Ges 1894, S 38

durch Bestrahlung von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht Ozonbildung zu erhalten. Die umgekehrte Wirkung, die Ozonzersetzung, fand E. REGENER.[1]

Er bediente sich dabei des Apparates Abb. 57, der dem von WARBURG für das Studium stiller Entladungen benutzten nachgebildet ist. Ein Ozonrohr aus Quarzglas O ist aus einem inneren Rohr von 2 cm Weite gebildet, mit dem ein zweites, weiteres Rohr so verschmolzen ist, daß ein ringformiger Raum entsteht. Der darin enthaltene Sauerstoff kann nach Anlegen einer außeren und inneren Belegung mit Hilfe eines Induktoriums ozonisiert werden Nach Entfernen der Belegungen konnte im Innern der Röhre eine Funkenstrecke als Quelle fur das ultraviolette Licht angebracht werden. An die Röhre war eine Quarzkapillare angeschmolzen und an diese bei D mit Hilfe von Siegellack eine Glaskapillare angesetzt, die zu einem Glasgefaß H von annähernd gleichem Volumen wie O führte. In dem unteren Teil des kapillaren U-Rohres befand sich Schwefelsäure als Sperrflussigkeit, aus deren Bewegung die Volumanderung des Gases in O zu erkennen war. Wurde nun der in dem ringförmigen Raum enthaltene Sauerstoff zuerst nach Anbringung der Belegungen durch stille Entladungen bis zu etwa 6% ozonisiert und dann nach Entfernung der Belegungen durch die innen angebrachte Funkenstrecke belichtet, so fand die gesuchte Desozonisierung statt bis zu etwa 2,2%. Wurde umgekehrt reiner Sauerstoff in dem ringförmigen Raum in gleicher Weise bestrahlt, so erfolgte Ozonisierung, und zwar ebenfalls bis zu etwa 2,2%; bei dieser Konzentration hielten beide Wirkungen sich das Gleichgewicht.

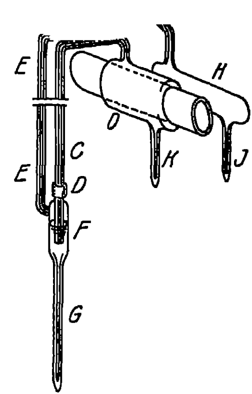


Abb. 57. Apparat nach E. WARBURG zum Studium stiller Entladungen

Eine andere Anordnung benutzten F. FISCHER und F. BRAEHMER, um die Bedingungen fur die Ozonbildung im Licht zu untersuchen.[2] In der Quecksilberlampe aus Quarzglas war eine an ultravioletter Strahlung reiche Lichtquelle gegeben. FISCHER und BRAEHMER belichteten den Sauerstoff in einem Quarzgefaß, das im Innern einer Quecksilberlampe hing, deren Lichtbogen zwischen einer Quecksilberkathode und einer das Ozonrohr umgebenden ringformigen Eisenanode brannte Trotz der außeren Wasserkühlung gelang es nicht, die Temperatur im Innern des Quarzgefaßes unter 270° herabzudrucken. Diese Temperatur ist zwar bei weitem zu niedrig, als daß im thermischen Gleichgewicht eine merkbare Spur von Ozon vorhanden sein könnte, sie ist aber anderseits — bei der Reaktionsfähigkeit des Ozons — bereits so hoch, daß Gleichgewichtseinstellung momentan erfolgt, daß also durch die ultraviolette Strahlung entstehendes Ozon sofort zerstort wird. Fuhrt man aber in das Innengefaß ein von Wasser durchströmtes Kuhlrohr ein und treibt den Sauerstoff durch den ringformigen Zwischenraum zwischen dem Kuhlrohr und der inneren Quarzwand entlang, so ist eine mit abnehmender Temperatur des Kühlwassers (bis zu 0,25%) ansteigende Ozonisierung zu erreichen. Die Temperatur ist dabei naturlich ganz undefiniert (auf die Länge von 1 mm findet ein Temperaturabfall von mehreren hundert Grad von der heißen Quarzwand zur Wand des Kuhlers statt) Deshalb laßt sich auch der Einfluß der Lichtintensitat, die durch Steigerung der Lampenstromstarke erhoht wird, nur in engen Grenzen untersuchen, weil mit zunehmender Stromstarke die Erhitzung der Quarzwand und damit die Zerfallgeschwindigkeit des Ozons ansteigt.

[1] Ann. d. Phys. (4) 20, 1033 (1906)
[2] ZS f. phys. Chem. 70, 110 (1910)

23. Das Schwefeltrioxydgleichgewicht. Bei der Belichtung von SO_3 fanden A. COEHN und H. BECKER[1] eine Zersetzung in SO_2 und O_2, die bis zu einem stationären Endzustand verlief. Derselbe Endzustand wurde durch Belichten eines Gemisches von 2 SO_2 und O_2 erreicht. Der stationare Zustand ist also von beiden Seiten erreichbar. Versuche mit wechselnden Konzentrationsverhaltnissen der Reaktionsteilnehmer ergaben, daß das Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[O_2] \cdot [SO_2]^2}{[SO_3]^2}$$

anwendbar ist. Wie stark der stationäre Zustand im belichteten System unter den bei den Versuchen herrschenden Bedingungen von dem thermischen Gleichgewicht verschieden ist, ersieht man daraus, daß bei 45° Schwefeltrioxyd praktisch unzersetzt ist, wahrend bei derselben Temperatur im Licht im stationaren Zustand mehr als 35% zerfallen waren. Vergrößerung der Lichtintensitat bewirkt eine verstärkte Zersetzung des Trioxyds. Bei konstanter Lichtintensität andert sich der stationäre Zustand nicht, wenn die Temperatur zwischen 50° und 800° variiert wird. Die Temperaturkoeffizienten der beiden Lichtreaktionen

$$O_2 + 2\,SO_2 \longrightarrow 2\,SO_3$$
$$\text{und } 2\,SO_3 \longrightarrow O_2 + 2\,SO_2$$

sind also gleich.

Die von COEHN und BECKER benutzte Apparatur gibt Abb. 58 wieder. Der Vorteil gegenuber der Lampe von FISCHER und BRAEHMER besteht darin, daß sie im Reaktionsraum eine weitgehende Unabhangigkeit von der Temperatur des Lampenraumes ermoglicht. Die Quarzteile sind in Abb. 58 durch durchbrochene Linien angedeutet Das doppelwandige Vakuumquarzgefaß II, III ist unten bei S mit Hilfe einer Siegellackkittung, oben bei a durch einen Quecksilberschliff in das Glasgefaß IV eingesetzt. Unten bei E und oben in der kugelformigen Erweiterung befindet sich Quecksilber, das untere bildet die Kathode, das obere die Anode. Die Zundung geschieht mit Hilfe eines Induktoriums, das an den seitlich eingeschmolzenen Platindraht f und die Kathode gelegt wird Die Lampe brennt mit einer Spannung von etwa 25 Volt und ist fur Stromstärken von 4 bis 10 Ampère benutzbar. Für die Belichtung stromender Gase wird in das Quarzgefaß II, III das unten geschlossene Quarzrohr J gebracht, in welches fur die Zu- und Abfuhrung der Gase eine Anordnung aus Glas nach Art einer Gaswaschflasche eingesetzt werden kann. Beliebige Temperaturen unter 100° C im Innern konnen dadurch hergestellt werden, daß man Wasser (das fur die in Betracht kommenden Wellenlangen vollkommen durchlassig ist) von der gewunschten Temperatur unten bei R_1 eintreten und oben bei R_2 austreten laßt. Ohne Kuhlung nimmt der Innenraum durch die Lampenwarme eine Temperatur von etwa 150° an.

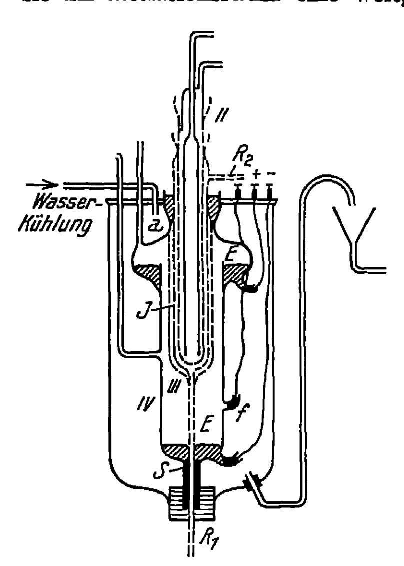


Abb. 58. Quarzquecksilberlampe nach A. COEHN und H. BECKER. $E\,E$ Quecksilberelektroden, f Hilfselektroden zur Zündung der Lampe

[1] ZS f. Elektrochem. 13, 545 (1907), Zeitschr. f phys Chem 70, 80 (1909).

24. Halogenwasserstoffe. Nachdem es beim Schwefeltrioxyd gelungen war, einen photochemischen stationaren Zustand zu erreichen, wurde ein solcher von A. COEHN und A. WASSILJEWA auch beim Chlorknallgas aufgefunden und spater von A. COEHN und STUCKARDT[1] näher untersucht. Chlorknallgas wurde durch ein im zentralen Teil der Quarzlampe befindliches Quarzrohr mit kapillaren Ansatzen geleitet. Die für die Ableitung des Gases dienende Kapillare war geschwarzt, um die am Tageslicht mögliche Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte zu verhindern. Die die Zersetzung bewirkenden Wellenlangen sind die kurzesten vom geschmolzenen Quarz noch eben durchgelassenen. Außer der Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasserstoff untersuchten COEHN und STUCKARDT auch die Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff. Auch bei diesen beiden Systemen wurden von beiden Seiten her erreichbare stationäre Zustände aufgefunden. Besonders hingewiesen sei auf das Ergebnis, daß es moglich ist, aus dem Verlaufe der Absorptionskurven der Halogene und der Halogenwasserstoffe mit zunehmender Dicke Schlusse auf die Lage der photochemischen Gleichgewichte in den verschiedenen Wellengebieten zu ziehen. Zwar kann ein Stoff nur dann in Reaktion treten, wenn er Licht absorbiert, aber dieser Satz ist, wie schon erwähnt, nicht umkehrbar, d. h. das Gesetz von GROTTHUS gibt eine fur den photochemischen Umsatz zwar notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Nun wies LUTHER[2] darauf hin, daß Stoffe mit steiler Absorptionskurve in vergleichbaren Fallen lichtempfindlicher sind als Stoffe mit langsam abfallender und breiter Absorptionskurve; der flache Abfall deutet nach seiner Ansicht auf „thermische" Absorption. Die Versuchsergebnisse von COEHN und STUCKARDT stehen mit diesen Überlegungen in Einklang. Die Bestimmung der Absorption der Halogene und Halogenwasserstoffe ergab z. B., daß Jodwasserstoff in Quarzglas in einer Schicht von 0,4 cm von 220 bis 254 $\mu\mu$ absorbiert, Jod dagegen von 220 bis 224 $\mu\mu$. Setzt man die Breite der hier absorbierten Spektralgebiete proportional den absorbierten Lichtintensitaten, so kann man aus dem Verhaltnis dieser Zahlen auf eine weitgehende Zersetzung schließen. In der Tat ergab sich bei Belichtung mit der Quecksilberlampe ein Gleichgewichtszustand bei 92,29 % Zersetzung (s. Tabelle 15).

Da das Jod eine mit zunehmender Schichtdicke nach langeren Wellenlangen viel flacher abfallende Absorptionskurve zeigt als der Jodwasserstoff, ist anzunehmen, daß Jod etwa von 254 $\mu\mu$ aufwärts nur thermisch absorbiert, wahrend die Absorptionskurve des Jodwasserstoffes in diesem Gebiete viel steiler abfallt. In Übereinstimmung hiermit ergaben die Versuche, daß das Gleichgewicht des Jodwasserstoffes in Glas und Uviolglasrohren, die kurzwelliges Licht $\lambda < 254\,\mu\mu$ nicht mehr durchlassen, bei vollstandiger Zersetzung liegt. Aus demselben Grunde muß die Belichtung von aquivalenten Wasserstoff-Jodmengen in Quarzröhren unter steigendem Druck nicht etwa, wie die Betrachtung der Absorptionsgrößen allein erwarten ließe, eine großere Ausbeute an Jodwasserstoff ergeben, sondern unter Berucksichtigung des Absorptionsverlaufes das Entgegengesetzte. So erfolgt für HBr bei Bestrahlung im Quarzgefaß ($\lambda > 220\,\mu\mu$) quantitative Bildung, bei Bestrahlung unter Jenaer Glas ($\lambda > 300\,\mu\mu$) quantitative Zersetzung; bei Bestrahlung durch Uviolglas ($\lambda > 254\,\mu\mu$) sind im stationaren Zustand HBr, H_2 und Br_2 vorhanden. Auch HCl zeigt ein den Überlegungen entsprechendes Verhalten:

---

[1] ZS. f. phys Chem. 91, 722 (1916).

[2] R. LUTHER, Photochemie in „Kultur der Gegenwart" (Leipzig 1913), S. 327. ZS. f. Elektrochem. 14, 452 (1908).

Tabelle 15. Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe im Licht der Quecksilberlampe

	In Quarzglas $\lambda > 220\ \mu\mu$		In Uviolglas $\lambda > 254\ \mu\mu$		In Jenaer Glas $\lambda > 300\ \mu\mu$	
	Bildung %	Zersetzung %	Bildung %	Zersetzung %	Bildung %	Zersetzung %
HJ	7,60	92,30	0	100	0	100
HBr	0	100,00	80	20	100	0
HCl	99,58	0,42	100	0	100	0

25. Anthracen-Dianthracen-Gleichgewicht. Belichtet man Lösungen von Anthracen, so tritt Polymerisation ein, es entsteht Dianthracen. Lichtempfindlich ist nur die Polymerisation, der Zerfall des Dianthracens tritt im Dunkeln ein. Bei gegebener Temperatur hängt daher der erreichte Endzustand nur von der Lichtintensität ab. Nach Luther und Weigert[1] ist die Depolymerisation bei allen Temperaturen monomolekular und hat einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten (etwa 2,8 pro 10°). Bei vollständiger Lichtabsorption ist die lichtempfindliche Polymerisation von der nullten Ordnung, für nicht vollständige Absorption von der Ordnung Null bis Eins. Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion ist etwa 1,1 pro 10°. Verschiedene Lösungsmittel wie Phenetol, Anisol und Xylol beeinflussen sowohl die Geschwindigkeit als auch das Gleichgewicht. Bei konstanter Temperatur ist die Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens der absorbierten Lichtenergie, die Zerfallsgeschwindigkeit der Menge gebildeten Dianthracens proportional, so daß der stationäre Zustand durch die Gleichung

$$k_{\text{licht}} \cdot J_{abs} = k_{\text{dunkel}} \cdot [\text{Dianthracen}]$$

$$\text{oder } [\text{Dianthracen}] = J_{abs} \cdot \frac{k_{\text{licht}}}{k_{\text{dunkel}}}$$

wiedergegeben wird. Da die Temperaturkoeffizienten der Licht- und der Dunkelreaktion die Werte 1,1 bzw. 2,8 haben, nimmt die im stationären Zustand vorhandene Dianthracenkonzentration pro 10° im Verhältnis 1,1 : 2,8 ab.

VI. Zusammenstellung der wichtigsten Lichtreaktionen

In der folgenden Übersicht sind nur die wichtigsten anorganischen und organischen Lichtreaktionen zusammengestellt. Auf Vollständigkeit ist von vornherein verzichtet worden, und zwar sowohl in bezug auf die Zahl der photochemischen Vorgänge selbst, als auch auf die Zahl der Literaturangaben der hier angeführten Reaktionen. Jedoch sind nach Möglichkeit stets die neuesten Literaturstellen mitgeteilt, sowie solche Arbeiten, die sich durch reichliche Angabe älterer Untersuchungen auszeichnen, so daß auch ältere Literatur leicht gefunden werden kann. Die Einteilung in anorganische und organische Lichtreaktionen bedarf keiner Begründung. Unvollkommener ist die Unterteilung des anorganischen Teiles nach einzelnen Elementen. Dabei ließ sich eine gewisse Willkür nicht vermeiden. So sind z. B. die Acide sämtlich beim Stickstoff, aber nicht bei den einzelnen Metallen aufgeführt, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd beim Sauerstoff, die Alkalihalogenide bei den Alkalien usw. Die Einteilung der organischen Reaktionen ist wie üblich (J. Plotnikow, Lehrb d.

[1] ZS. f. phys. Chem 51, 297 (1905), 53, 385 (1905), 62, 454 (1908) Ber. d. Deutsch Chem Ges. 42, 859 (1909).

allg. Photochemie; J. HOUBEN, Abschnitt „Belichten" in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie) nach rein chemischen Gesichtspunkten vorgenommen worden, wie es auch dem Charakter der meist auf praparative Ziele gerichteten Arbeiten entspricht.

Bei der Zusammenstellung der anorganischen Reaktionen bot die umfangreiche Übersicht in J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot, Bd. 1, 2, und J. PLOTNIKOW, Lehrb d. allg. Photochemie, die Grundlage, vor allem in den alteren Literaturangaben, die, soweit nicht besonders angegeben, noch einmal nachgepruft sind. Bei der Abfassung des organischen Teiles wurde die sehr eingehende Zusammenstellung von J. HOUBEN (Abschnitt „Belichten" in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie) und die reichhaltige Übersicht von FRANZ BACHÉR: „Chem Reaktionen org. Körper im ultrav Licht und im Licht der Sonne" (Handb d biolog Arbeitsmeth., Abt. I, Teil 2, 2. Halfte, Heft 2) benutzt.

A. Anorganische Lichtreaktionen

26. Wasserstoff. Wasserstoff wird nach BENNETT und J. G. THOMPSON[1] im ultravioletten Licht „aktiviert" und reduziert ZnO.

Atomarer Wasserstoff wird gebildet, wenn Wasserstoff mit Quecksilberdampfzusatz mit der Linie 253,7 $\mu\mu$ des Hg-Bogens belichtet wird[2 3 4 5 6 7 8]. Die Hg-Atome absorbieren die Strahlung und geben die Anregungsenergie bei Zusammenstößen mit H_2-Molekülen ab, wobei das Wasserstoffmolekul in die Atome dissoziiert. Nach COMPTON, TURNER und PROCTER[4] verläuft die Reaktion in den Stufen

$$\begin{aligned} Hg + h\nu &\rightarrow Hg', \\ Hg' + H_2 &\rightarrow HgH + H, \\ HgH &\rightarrow Hg + H. \end{aligned}$$

Der auf diese Weise photochemisch gebildete atomare Wasserstoff ermoglicht eine Anzahl chemischer Reaktionen. Kohlenoxyd[7] gibt in komplizierter Reaktion $HCHO$, feste Kondensationsprodukte des Formaldehyds und Methan. CO_2 reagiert nicht.[7] N_2O und C_2H_4 werden reduziert.[7] Stickstoff reagiert nicht.[7] Kupferoxyd[2 3] wird zu Cu, Wolframtrioxyd zu WO_2 reduziert.[3 5] Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff[9 10] reagieren unter H_2O_2- und H_2O-Bildung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist um so größer, je hoher — bei konstantem Sauerstoffdruck — der Wasserstoffdruck ist.[10] Erhöhung des Sauerstoffdruckes und zugesetztes Ar hemmen die Reaktion wegen der bei Zusammenstoßen mit O_2 bzw. Ar chemisch nutzlos verbrauchten Anregungsenergie des Hg.[10] Das Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei 45° C bei $O_2 = 0{,}01$ mm, $H_2 = 0{,}6$ bis 0,7 mm.[10] Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Mischungsverhaltnissen $O_2 : H_2 = 1:2$ bis zum Ende der Reaktion konstant.[11] Primar

[1] BENNETT und J. G. THOMPSON, ZS f. Elektrochem. 22, 233 (1915).
[2] G CARIO und J. FRANCK, ZS. f. Phys 11, 161 (1922).
[3] DUFFENDACK und K T COMPTON, Phys Rev (2) 23, 583 (1924).
[4] K. T COMPTON, TURNER und PROCTER, Phil Mag. (6), 48, 360 (1924).
[5] K. T. COMPTON, TURNER und MC CURDY, Phys. Rev. 24, 597 (1924).
[6] SENFTLEBEN, ZS. f Phys. 32, 922 (1925), 33, 871 (1925).
[7] H. S TAYLOR und MARSHALL, Journ. phys Chem 29, 1140 (1925).
[8] E. MEYER, ZS f. Phys. 37, 639 (1926).
[9] DICKINSON, Proc. nat. Acad Washington, 10. 409 (1924).
[10] MITCHELL, Proc nat Acad. Washington, 11, 458 (1925)
[11] A L MARSHALL, Journ. phys. Chem. 30, 34 (1926).

bildet sich H_2O_2, das erst in sekundarer Reaktion H_2O gibt.[12,13] Ohne Hg-Zusatz bildet sich im kurzwelligen Ultraviolett nur O_3, aber kein H_2O[13]

27. Stickstoff. Stickstoffwasserstoffsaure N_3H wird durch das Licht zersetzt.[14]

Photochemisch gespalten werden auch die Salze der Stickstoffwasserstoffsaure:

Quecksilberacid[15]	$HgN_3 \longrightarrow Hg + N_2$,
Bleiacid[15,16]	$Pb(N_3)_2 \longrightarrow PbO . PbN_6$ (unter H_2O entsteht NH_3),
Silberacid[15]	$AgN_3 \longrightarrow Ag + N_2$,
Kupferacid[15]	$Cu(N_3)_2 \longrightarrow Cu + N_2$ (mit H_2O entsteht $CuO . CuN_6$).

Ammoniak wird im ultravioletten Licht in die Komponenten gespalten.[17,18] Die Bildung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff tritt im Quarzultraviolett nicht ein,[19] wird aber durch beigemischten Hg-Dampf, der als optischer Sensibilisator wirkt, ermoglicht.[20] Die Prufung des Aquivalentgesetzes bei der Ammoniakphotolyse ergab eine Ausbeute von 1 Molekul NH_3 pro 4 absorbierte Quanten.[21] Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei Belichtung mit den Zinklinien 202,5 und 214,0 $\mu\mu$ zwischen 900 mm und 5 mm Druck vom Druck unabhangig.[22] Bei 500° ist sie neunmal so groß wie bei 20°, zur Zersetzung eines Moleküls werden bei 20° C etwa 2,5, bei 500° ungefahr 0,3 Quanten benotigt.[23] An die Aufnahme eines Lichtquants schließen sich also Dunkelreaktionen an, die W. KUHN so formuliert:

$$NH_3' \longrightarrow N + H + H_2,$$
$$NH_3' + NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2,$$
$$N + NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2 + H \text{ und } H + NH_3 \longrightarrow N + 2\,H_2.$$

Bei Gegenwart von Sauerstoff wird NH_3 zu $(NH_4)NO_2$ und NH_4NO_3 oxydiert.[24,25]

Stickoxyd NO wird im kurzwelligen U.-V in $N_2O + O$ zersetzt.[23]

Stickoxydul N_2O wird im kurzwelligen U.-V. in $N_2O + N_2$ zersetzt[26] Bei Gegenwart von H_2 und Hg als Sensibilisator entsteht bei Belichtung mit $\lambda = 254\,\mu\mu$ Wasser.[27]

Stickstoffdioxyd NO_2 wird in $NO + O_2$ gespalten. Bei Bestrahlung mit der Quarzlampe erhält man ein Gleichgewicht[28]

$$2\,NO_2 \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{licht}}{\rightleftarrows}} 2\,NO + O_2.$$

[12] K. F. BONHOEFFER und LOEB, ZS. f phys Chem 119, 474 (1926).
[13] H. S. TAYLOR, A. L. MARSHALL und J. R. BATES, Nature 117, 267 (1926).
[14] GLEU, ZS. f. Phys. 38, 176 (1926).
[15] WOHLER und KRUPKO, Chem. Ber. 46, 2045 (1913).
[16] CURTIUS, Chem. Ber. 24, 334 (1891).
[17] E. REGENER, Berl. Akad Ber. 1904, 1228.
[18] BERTHELOT und GAUDECHON, C. r 156, 1243 (1913), 150, 1327, 1517, 1690 (1910).
[19] A. COEHN und G PRIGENT, ZS. f. Elektrochem. 20, 275 (1914)
[20] W A NOYES, Journ. Am. Chem Soc. 47, 1003 (1925).
[21] E. WARBURG, Berl Akad. Ber. 1911, 746.
[22] W. KUHN, C r. 177, 956 (1923).
[23] W. KUHN, C. r. 178, 708 (1924)
[24] W. BIEBER, Ann. d Phys 39, 1334 (1911)
[25] BERTHELOT und GAUDECHON, C. r 152, 522 (1911).
[26] E. WARBURG und E. REGENER, Berl. Ak. Ber. 1904, 1228.
[27] TAYLOR, ZS f phys Chem. 120, 183 (1926).
[28] R. G W. NORRISH, Journ Chem Soc. London, 1927, 761, Nature 119, 123 (1927).

Die Zersetzung ist bimolekular, Zusatze von O_2 und NO hemmen die Reaktion, bei Wasserstoffzusatz wird kein Wasser gebildet.[28]

Stickstoffpentoxyd N_2O_5 wird in reinem Zustand durch Strahlen der Wellenlangen 1400 bis 400 $\mu\mu$ nicht zersetzt.[29] Die bei Zusatz von NO_2 eintretende Zersetzung bei $\lambda = 460\ \mu\mu$ ist nach R. G. W. NORRISH[28] als Dunkelreaktion aufzufassen, indem das NO_2 photochemisch in $NO + O_2$ zersetzt wird und das NO im Sinne der Gleichung

$$NO + N_2O_5 \xrightarrow{\text{dunkel}} 3\,NO_2$$

wirkt. Nach FAZEL und KARRER[29 30] wirkt das NO_2 als optischer Sensibilisator:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO_2',$$
$$NO_2' + N_2O_5 \longrightarrow 3\,NO_2 + O.$$

Die durch NO_2 sensibilisierte Zersetzung des N_2O_5 wird durch O_2-, N_2- oder H_2-Zusätze nicht beeinflußt. Brom wirkt auf den Zerfall nicht katalytisch Nach BUSSE und F. DANIELS[31] verlauft die Reaktion nach dem Schema

$$N_2O_5 \longrightarrow NO + O_2 + NO_2 \text{ (langsam)},$$
$$NO + N_2O_5 \longrightarrow 3\,NO_2 \text{ (schnell)}.$$

Nitrosylchlorid NOCl wird im Bereich der Wellenlängen 520 bis 440 $\mu\mu$ zersetzt.[32] Bei 470 $\mu\mu$ werden etwa zwei Quanten zur Zersetzung eines NOCl verbraucht Wahrscheinlich ist der Zerfall

$$NOCl + h\nu \longrightarrow NO + Cl$$

monomolekular, daneben treten aber Reaktionen auf, die zur Ruckbildung von NOCl fuhren.

Salpetrige Saure HNO_2 wird im Licht zersetzt, NO-Zusatze hemmen die Reaktion.[33] Wasserige Ammoniumnitritlosung wird nach BERTHELOT und GAUDECHON[34] zersetzt unter N_2-Entwicklung, M HOLMES[35] konnte diese Angabe nicht bestatigen

Salpetersaure HNO_3 im Dampfzustand wird in NO_2, H_2O und O_2 zersetzt,[36] Kaliumnitrat in wasseriger Losung zu Nitrit reduziert,[37 38] dabei wird O_2 abgespalten.

Ammoniumrhodanid NH_4CNS in konzentrierter wasseriger Losung wird im Quarzlicht schnell rot, die Farbung verschwindet im Dunkeln wieder und entsteht von neuem bei weiterer Belichtung.[39 40]

[29] C. S. FAZEL und S. KARRER, Journ Am. Chem. Soc. 48, 2837 (1926).
[30] DANIELS und JOHNSTON, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 72 (1921).
[31] W. F. BUSSE und F. DANIELS, Journ. Am. Chem Soc. 49, 1257 (1927).
[32] E. W. BOWEN und J F. SHARP, Journ. Chem Soc London 127, 1026 (1925).
[33] MUCKERIJ und DHAR, ZS. f Elektrochem. 31, 255 (1925).
[34] BERTHELOT und GAUDECHON, C r. 152, 522 (1911).
[35] M HOLMES, Journ Chem. Soc. London, 1926, 1898
[36] VALEY und MANLEY, Phil. Trans. 191, 365 (1898) REYNOLDS und TAYLOR, Journ. Chem. Soc London 161, 131 (1912).
[37] M THIELE, ZS. f angew. Chem. 22, 2472 (1909)
[38] E. WARBURG, Berl. Akad Ber. 1918, 1228.
[39] R. E. LIESEGANG, EDERs Jahrb. f. Phot 1899, 49
[40] M. HOLMES, Journ Chem Soc London 129, 1690 (1926),

Lithiumimid Li_2NH wird im Sonnenlicht nach dem Schema

$$2\,Li_2NH \longrightarrow Li_3N + LiNH_2$$

in Nitrid und Amid zersetzt.[41]

Tricalciumamid $Ca_3(NH_2)_3$ wird unter Bildung von Imid und Hydrid schwarz.[41]

$$Ca(NH_2)_3 \longrightarrow 2\,CaNH + CaH_2.$$

28. Phosphor. Gelber Phosphor wandelt sich im blauen, violetten und ultravioletten Licht in roten Phosphor um.[42, 44] Die Umwandlung tritt auch in Lösungen von CS_2 ein.[43]

Phosphorwasserstoff PH_3 wird im ultravioletten Licht in roten Phosphor und Wasserstoff zersetzt.[45] Nach anderen Angaben bildet sich nicht roter, sondern gelber Phosphor.[46]

29. Arsen. Die gelbe Form des Arsen wird durch violette und ultraviolette Strahlen in die bei gewohnlicher Temperatur stabile graue Form ubergefuhrt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur ab, ist aber bei -190^0 noch betrachtlich.[47, 48, 49, 50] Aus der Losung von As in CS_2 scheidet sich am Tageslicht eine rotbraune Form ab. Bei Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff wird metallisches As oxydiert, im trockenen Zustand bleibt die Oxydation aus.[51]

Arsenwasserstoff AsH_3 wird im Quarzlampenlicht in Arsen und Wasserstoff zersetzt.[52, 53]

Realgar As_2S_2 erleidet bei Belichtung nach LE SAGE[54] eine Umwandlung, nach WEIGEL[55] zerfallt es an der Luft in As_2O_3, As_2S_3 und As_4S_3.

30. Antimon. Die gelbe Form des Antimon geht bei Belichtung in die schwarze Form über.[56, 57] Die Oxydation von Antimon wird durch Licht beschleunigt.[58]

Antimonwasserstoff SbH_3 mit Schwefeldampf zusammen belichtet, gibt Antimonsulfid Sb_2S_3 und H_2S.[59] Auch reiner Antimonwasserstoff zerfallt bei

[41] DAFERT und MICKLAUZ, Monatshefte f. Chemie 33, 63 (1912)
[42] GIRAN, ZS. f. phys. Chem. 50, 489 (1924); C. r 136, 677 (1903).
[43] LALLEMAND, Fortschr. d. Phys. 1870, 400.
[44] A. STOCK, SCHRADER und STAMM, Chem. Ber. 45, 1514 (1912).
[45] A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).
[46] D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r 156, 1243 (1913)
[47] H. ERDMANN und M v. UNRUH, ZS. f. anorg. Chem. 34, 437 (1902).
[48] GIRAN, ZS. f. phys. Chem. 50, 489 (1904)
[49] STOCK und SIEBERT, Chem. Ber 37, 4572 (1904).
[50] STOCK und SIEBERT, Chem. Ber. 38, 966 (1905)
[51] PANZER, Verh. d Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1902, Chem. Centralbl. 1903, II, 821.
[52] D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913).
[53] A. SMITS und ATEN, ZS. f Elektrochem. 16, 264 (1910).
[54] LE SAGE, Allg. Journ. f. Chem. 10, 115 (1803).
[55] WEIGEL, Tschermaks petrogr. Mitt. 38, 288 (1925).
[56] STOCK und GUTTMANN, Chem Ber. 37, 898 (1904).
[57] STOCK und SIEBERT, Chem. Ber. 38, 3837 (1905).
[58] SCHÖNBEIN, Fortschr. d Phys 1850, 522.
[59] SPILLER, Fortschr d. Phys. 1876, 621.

Belichtung. Der Zersetzung wirkt die thermische Wiedervereinigung entgegen, so daß man bei Belichtung einen stationaren Zustand erhalt.[60]

31. Wismut. Wismuttrioxyd[61] Bi_2O_3 und auf Papier aufgetragenes basisches Wismutnitrat[62] $Bi(OH)_2NO_3$ werden im Licht dunkel gefarbt.

Wismuttrichlorid $BiCl_3$, das auf Papier aufgestrichen ist, wird braun gefarbt. Die Reaktion wird durch Zusätze von Leim, Zucker, Oxalsaure und anderen organischen Substanzen beschleunigt.[63]

Wismutoxychlorid BiOCl wird ebenfalls im Licht dunkel.[64]

32. Sauerstoff. Ozon O_3 wird bei Bestrahlung von Sauerstoff mit kurzwelligem ultraviolettem Licht ($\lambda < 200\ \mu\mu$) gebildet.[65 66 67] Langere Wellenlangen ($\lambda = 214$ bis $260\ \mu\mu$) bewirken den Zerfall von Ozon, so daß im unzerlegten Licht einer Quarzlampe bei Belichtung von Sauerstoff ein stationärer Zustand

$$2\,O_3 \rightleftarrows 3\,O_2$$

eintritt, der auch von der Ozonseite her erreicht werden kann.[68 69] Die Zersetzung des Ozons im ultravioletten Licht erfolgt mit einer Ausbeute von 2 Molekülen pro absorbiertes Quant. Im roten Spektralgebiet zerfallt Ozon ebenfalls (Schwerpunkt der Absorption bei $620\ \mu\mu$),[70] die Zersetzung wird durch Zusätze von He, Ar und O_2 gehemmt.[70] Fur die ubrigen Wellenlangen kann der Ozonzerfall durch Beimischen von Cl_2 sensibilisiert werden.[71 72 73] (Über den Mechanismus der Reaktion vgl. S. 85 f.)[74]

Wasser H_2O, flüssig, wird bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht teilweise in H_2 und H_2O_2 zersetzt.[75] Wasserdampf wird im Licht der Quarzlampe in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten[76 77 78 79] Da Wasserstoff und Sauerstoff andererseits sich im ultravioletten Licht zu Wasser vereinigen, erhalt man im Quarzlampenlicht einen stationaren Zustand:[80]

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$$

Die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff kann durch Zusatz von Chlor

[60] A Smits und Aten, ZS. f. Elektr. 16, 264 (1910).
[61] Senebier, Chem. Lichtwirkungen, Dtsch. Ausg. 1785, zitiert nach Plotnikow, Lehrb. d. Photoch.
[62] Schneider, Journ. f prakt Chemie 23, 76 (1881); 44, 23 (1891)
[63] Liesegang, Eders Jahrb. f. Phot. 1894, 49.
[64] W. Herz, ZS. f. anorg. Chem. 36, 346 (1903).
[65] W. Nernst, 1. Jahresvers d dtsch. Elektrochem. Ges. 1898, 38.
[66] P. Lenard, Wied Ann 51, 232 (1900), Ann. d. Phys. 1, 403 (1900).
[67] E. Goldstein, Chem. Ber. 36, 3042 (1903).
[68] E. Warburg, Ber. d. Ak. Berlin 1903, 1015; 1904, 1229; 1912, 216; 1913, 644; Jahrb. d Radioakt. 6, 181, 1909, Ann. d. Phys. 9, 1302 (1902), 13, 464 (1904).
[69] E. Regener, Ann. d. Phys. (4) 20, 1033 (1906).
[70] G. Kistiakowski, ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1926).
[71] F. Weigert, ZS f. Elektrochem. 14, 591 (1908).
[72] G. Kistiakowski, vgl. Anm 70.
[73] A J. Allmand, ZS. f. phys. Chem. 120, 245 (1926).
[74] R O. Griffith und A Mc Keown, ZS f. phys. Chem. 120, 236 (1926).
[75] M. Kernbaum, C r. 148, 705 (1909).
[76] F. Fischer und Braemer, Phys. ZS. 6, 576 (1905), Ber. 79, 958 (1906).
[77] H. Thiele, Ber. 40, 4914 (1907), ZS. f. angew. Chem. 22, 2472 (1909).
[78] A Tian, C. r. 152, 1483 (1911); 151, 1040 (1911).
[79] A. Coehn, Chem. Ber. 43, 880 (1910).
[80] A. Coehn und H. Grote, Nernst-Festschrift, S 136 (Halle 1912).

für das sichtbare Spektralgebiet sensibilisiert werden.[81, 82] Die photochemische Ausbeute bei der mit Chlor sensibilisierten Reaktion beträgt 2 Moleküle pro absorbiertes Quant.[82] Trockenes Gemisch aus H_2 und O_2 reagiert im ultravioletten Licht langsamer als feuchtes.[83]

Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 wird im Licht zersetzt. Die Geschwindigkeit des Zerfalls in Wasser und Sauerstoff ist von geringen Verunreinigungen stark abhängig.[84, 85, 86, 87] Die photochemische Ausbeute ist infolge sekundärer Reaktionen größer, als das Äquivalentgesetz verlangt.[88, 89]

33. Schwefel. Rhombischer Schwefel geht bei Belichtung in die in CS_2 unlösliche Form über.[90, 91, 92, 93] Aus Lösungen von Schwefel in CS_2, CCl_4, C_6H_6 und anderen organischen Lösungsmitteln fällt die unlösliche Form bei Belichtung aus.[94, 95] Plastischer Schwefel geht unter dem Einfluß des Lichtes in die kristallinen Modifikationen über.[96] Wirksam ist besonders blaues und violettes Licht. Im Dunkeln bildet sich die bei der Belichtung verschwindende lösliche Form zurück.[95] Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Schwefeldampfes wurden von STEUBING,[97] ROSEN[98] und DIESTELMEIER[99] untersucht.

Schwefelwasserstoff H_2S, gasförmig, wird im Licht der Quarzlampe zersetzt.[100, 101] Ultraviolettes Licht bewirkt die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Komponenten.[102] In verdünnter wässeriger Lösung wird H_2S (auch Na_2S) zu S oxydiert, rotes Licht ist wirksamer als violettes.[103]

Schwefelkohlenstoff CS_2 wird im Ultraviolett unter Schwefel- und CS-Abscheidung zersetzt.[104] Wirksam sind die Wellenlängen $\lambda < 360\ \mu\mu$. Das Maximum der Empfindlichkeit (und der Absorption) liegt bei $313\ \mu\mu$.[105] Bei

[81] F. WEIGERT, Ann. d Phys. (4) 24, 55, 243 (1907).
[82] E. CREMER, ZS f. phys Chem. 128, 285 (1927).
[83] H B. BAKER und M. CARLTON, Journ. Am. Chem. Soc. 127, 1990 (1925); vgl. dagegen A COEHN und H. TRAMM, Chem. Ber 56, 455.
[84] D'ARCY, Phil. Mag 3, 42 (1902).
[85] ALLEIN, Journ. Pharm. Chim. 24, 162 (1906).
[86] BREDIG und MÜLLER v. BERNECK, ZS f. phys. Chem. 31, 123 (1899).
[87] F. O. RICE und M. L. KILPATRICK, Journ phys. Chem. 31, 1507 (1927).
[88] HENRI und WURMSER, C. r. 156, 1891 (1913), 157, 126. 284 (1913).
[89] G. KORNFELD, ZS. f. wiss. Phot. 21, 66 (1921).
[90] BERTHELOT, C. r. 70, 941 (1870).
[91] SMITH, HOLMES und HALL, ZS. f. phys. Chem. 52, 602 (1901).
[92] WIGAND, ZS. f. phys. Chem. 63, 273 (1908), 65, 442 (1909); 77, 423 (1911); 78, 208 (1911).
[93] A KRUYT, ZS. f. phys Chem. 64, 513 (1908); 67, 337 (1919).
[94] LALLEMAND, C. r. 70, 182 (1870).
[95] J. RANKIN, Journ. d. phys.-chem. Ges. 11, 1 (1907).
[96] J. POUGNET, Journ. Pharm et Chim. (7), 2, 540 (1910), Chem. Zentralbl. 1911, I, 458.
[97] W. STEUBING, Phys. ZS 14, 887 (1913)
[98] B ROSEN, Naturw. 14, 978 (1926); ZS f. Phys. 43, 69 (1927).
[99] F DIESTELMEIER, Phys. Zeitschr 14, 1000 (1913). ZS f. wiss. Phot. 15, 18, 33 (1915).
[100] D BERTHELOT und A. GAUDECHON, C r 150, 1517 (1910)
[101] SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).
[102] R. G. W. NORRISH und E. K RIDEAL, Journ Chem. Soc. London 125, 2070 (1925).
[103] CHASTAING, Annal. chim. phys. 11, 145 (1877).
[104] SIDOT, C. r. 74, 179 (1872).
[105] G. BRUHAT und M PAUTHENIER, C. r 178, 1536 (1924).

Anwesenheit von H_2O entstehen neben Schwefel Ameisensaure und H_2S[106] Bei Luftzutritt bewirkt das Licht eine Oxydation zu CO_2, CO, S und COS.[107,108]

Schwefeldioxyd SO_2 wird im Sonnenlicht und im Licht der Quarzlampe in S und SO_3 zersetzt.[109] Bei starker Trocknung bleibt die Reaktion aus.[110] Wirksam ist hauptsächlich Licht der Wellenlangen $\lambda < 313\ \mu\mu$.[111] Durch Sauerstoff wird SO_2 zu Schwefeltrioxyd SO_3 oxydiert.[112] Das im Quarzlampenlicht sich einstellende Gleichgewicht[113] ist S. 94 besprochen, die Wellenlangen $\lambda > 250\ \mu\mu$ bewirken die Bildung, die kürzeren die Zersetzung des SO_3.[112]

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wird im kurzwelligen Ultraviolett in SO_2 und Cl_2 gespalten, im blauen und violetten Licht vereinigen sich SO_2 und Cl_2 zu SO_2Cl_2.[116]

Schweflige Saure H_2SO_3, wird im Licht zu H_2SO_4,[114,115] Na_2SO_3 zu Na_2SO_4 oxydiert.[117] Die Oxydation wird durch O_3 beschleunigt, durch CO_2 gehemmt,[118] besonders wirksam ist kurzwelliges Ultraviolett[119]

Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ wird im Licht unter Schwefelabscheidung zersetzt, dabei entsteht Na_2SO_3.[120]

Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ zersetzt sich sowohl im festen Zustand als auch in wässeriger Lösung im ultravioletten Licht im Sinne der Gleichung[121]

$$K_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow 2\,KHSO_4 + H_2O_2$$

Zusatze von H_2SO_4, K_2SO_4 und KOH hemmen die Reaktion.[122]

34. Selen. Amorphes Selen wird im Licht kristallin[123] Aus der kolloiden Lösung des roten Selen in CS_2, C_6H_6, $CHCl_3$, Alkohol, Phenol, Anthracen usw. scheidet sich im Licht die schwarze Form ab.[124]

Selenwasserstoff H_2Se zerfallt im Licht in H_2 und Se.[125]

Selenige Saure H_2SeO_3 scheidet bei Belichtung mit H_2SO_3 rotes Se aus.[126]

Schwefelselen SeS wird im Licht rot.[127]

[106] Loew, Fortschr. d. Phys. 1878, 360.
[107] Berthelot, C. r. 126, 1060 (1898)
[108] Smits, Journ. Chem Soc. 89, 142 (1908).
[109] Morren, C. r. 69, 397 (1870) Ann. chim. phys. (4), 21, 323 (1870).
[110] A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. 13, 545 (1907).
[111] R. A. Hill, Transact. Faraday Soc. 20, 107 (1924).
[112] Berthelot und Gaudechon, C. r. 150, 1517.
[113] A. Coehn und H. Becker, ZS f. phys. Chem. 70, 106 (1909). Chem. Ber. 43, 130, 880 (1910)
[114] Chastaing, Annal. chim phys. 11, 145 (1877).
[115] Morren, C. r. 69, 397 (1870).
[116] Leblanc, Andrich und Kangso, ZS. f. Elektrochem. 25, 229 (1919): Trautz, Chem. Ztg., 39, 100 (1915).
[117] Mathews, J. H. und L Dewy, Journ phys. Chem. 17, 211 (1913).
[118] R. B. Mason und J H. Mathews, Journ phys. Chem. 30, 414 (1926)
[119] A. J. Allmand und R E W Maddison, Journ. Chem. Soc., London 1927 (650)
[120] D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. 150, 1517 (1910)
[121] J. L. R. Morgan und R H Crist, Journ. Am. chem Soc 49, 16 (1927).
[122] J L R Morgan und R H Crist, Journ Am chem Soc. 49, 960 (1927).
[123] J. Pougnet, Journ. Pharm. et Chim. (7), 2, 540 (1910) Chem Zentralbl. 1911, I, 458.
[124] A. Pocchettino, Atti Accad d. Lincei, 20, I, 428 (1911).
[125] Smits und Aten, ZS f. Elektrochem 16, 264 (1910).
[126] Nach Angabe in J. Plotnikow, Photochemie, S. 436, von Berzelius entdeckt.
[127] Gutbier und Lohmann, ZS. f. anorg. Chem. 12, 125 (1904).

35. Tellur. Tellurkohlenstoff CTe_2 in Schwefelkohlenstoff gelöst, zerfällt im Licht in C und Fe.[128]

Tellursäure wird bei Anwesenheit von Oxalsäure, Oxysäuren und Alkoholen zu Tellur reduziert.[129]

36. Chlor. Chlor wird bei Bestrahlung mit Wellenlängen $\lambda < 499{,}5\ \mu\mu$ in ein normales und ein angeregtes Chloratom gespalten[130 131] (vgl. S. 72). Bei manchen photochemischen Reaktionen wirkt Chlor als optischer Sensibilisator[132] (vgl. S. 77 und 85).

Chlormonoxyd Cl_2O, gasförmig, wird im blauen und violetten Licht in Chlor und Sauerstoff gespalten.[133 134] Die photochemische Ausbeute beträgt etwa 2 Moleküle Cl_2/Quant ($\lambda = 436\ \mu\mu$),[134 135] es ist gleichgültig, ob die Strahlung vom Cl_2O oder vom Cl_2 absorbiert wird. Die Reaktion ist also durch Cl_2 sensibilisiert.[135] Eingehende Untersuchung über die Zerfallsgeschwindigkeit s Anm 135 Die Zersetzung tritt auch in Tetrachlorkohlenstofflösungen ein,[136] die photochemische Ausbeute beträgt 0,8 bis 0,9 Moleküle Cl_2 pro Quant ($\lambda = 445\ \mu\mu$).

Chlordioxyd, ClO_2, gasförmig, scheidet beim Belichten eine rote ölige Flüssigkeit aus, die allmählich farblos wird.[137 138] Die Flüssigkeit besteht aus Chlorhexoxyd Cl_2O_6. In Tetrachlorkohlenstofflösung wird ClO_2 in Chlor und Sauerstoff zersetzt.[139] Die photochemische Ausbeute beträgt ($\lambda = 445\ \mu\mu$) etwa 0,9 Moleküle Cl_2/Quant.

Chlorhexoxyd, Cl_2O_6, bildet sich bei Belichtung von gasförmigem ClO_2 mit blauem Licht und bei Belichtung von Ozon-Chlorgemischen mit rotem, nicht mit blauem Licht (Das rote Licht wird vom Ozon absorbiert).

Chlorwasserstoff, HCl, wird bei Belichtung der nicht besonders sorgfältig getrockneten Gase im sichtbaren Licht gebildet. Die ersten Untersuchungen stellten Bunsen und Roscoe[140] an. Sauerstoff, NH_3, NO_2, ClO_2, NCl_3 wirken hemmend.[141 142] Die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung im sichtbaren Licht läßt sich nach Bodenstein und Dux[143] durch die Formel

$$d\,\frac{[2\,HCl]}{dt} = k \cdot \frac{J_0\,[Cl_2]^2}{[O_2]}$$

darstellen; diese Formel ist als Näherungsformel zu betrachten.[144 145 146] Die beson-

[128] A. Stock und H. Blumenthal, Chem. Ber. 44 1832 (1911).
[129] A. Benrath, Ber. d. niederrh Ges f. Nat. u. Heilk 1914.
[130] J. Franck, ZS f. phys. Chem. 120, 144, 1926.
[131] Kuhn, ZS. f Phys. 34, 77 (1926).
[132] F. Weigert, Ann. d. Phys. (4) 24, 55, 243 (1907).
[133] Balard, Ann. Chim Phys. 57, 225, 1834.
[134] E. J. Bowen, Journ. Chem Soc London, 123, 2328 (1923).
[135] M. Bodenstein und G Kistiakowski, ZS f. phys. Chem. 116, 371 (1925).
[136] E. J Bowen, Trans. Chem. Soc. 123, 1199 (1923).
[137] M Bodenstein, P. Harteg und E. Padelt, ZS. f. anorg. Chem. 147, 233 (1925)
[138] H. Booth und E. J. Bowen, Journ. Chem Soc. London, 127, 510 (1925).
[139] E J. Bowen, Journ. Chem Soc. London 123, 1199 (1923).
[140] Bunsen und Roscoe, Ostwalds Klassiker Nr. 34 und Nr. 38 (1892).
[141] Luther und Goldberg, ZS. f. phys. Chem 56, 43 (1906).
[142] Chapman und Mc Mahon, Journ. Chem Soc 95, 135, 959, 1717 (1909); 97, 845 (1910).
[143] Bodenstein und Dux, ZS. f phys. Chem. 85, 297 (1913).
[144] N. Thon, Fortschr d. Chem, Phys und Physik. Chem., Bd. 18, H. 11.
[145] E Cremer, ZS. f. phys. Chem. 128, 285 (1927).
[146] A L Marshall, Journ. phys. Chem 29, 842, 1453 (1925).

ders große Ausbeute — 10^4 Molekule HCl/absorb. Quant —[147 148 149] ist durch die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren bedingt, vollkommen trockenes Wasserstoff-Chlorgemisch reagiert im sichtbaren Licht nicht.[150 151 152] Im ultravioletten Licht ($\lambda < 320\ \mu\mu$) vereinigt sich auch weitgehend getrocknetes Chlorknallgas zu Salzsaure,[152] die photochemische Ausbeute betragt etwa 4 Molekule HCl pro absorbiertes Quant.[147 155] Die Rolle, welche der Wasserdampf spielt, ist noch unbekannt.[153 154]

Im kurzwelligen Ultraviolett ($\lambda < 220\ \mu\mu$) wird HCl zersetzt[155 156 157], daher erhalt man bei Bestrahlung (nicht besonders getrockneten) Chlorknallgases einen stationären Zustand[157a]

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl,$$

wenn mit unzerlegtem Licht der Quarzquecksilberlampe gearbeitet wird.

Chlorwasser wird im Licht ausgebleicht, dabei entstehen Salzsaure und Sauerstoff.[158] Die photochemische Ausbeute betragt bei 365 $\mu\mu$ etwa 2 Moleküle pro Quant absorbierten Lichtes.[159] (Die Ausbeute andert sich zwischen 313 und 436 $\mu\mu$ wenig mit der Wellenlange.[159]) Die Reaktion soll uber die Zwischenbildung von $HClO_3$ verlaufen.[159]

Unterchlorige Saure, HClO, in wasseriger Losung, wird in $HClO_3$ und O zersetzt.[159] Neutrale und alkalische wasserige Losungen von NaOCl werden im blauen, violetten und ultravioletten Licht in NaCl und O zersetzt.[160] Die Reaktion verlauft praktisch monomolekular [160 161]

Chlorsaure, $HClO_3$ in wasseriger Losung geht im Licht in $HClO_4$ uber.[162 163] Feste und geloste Chlorate werden durch ultraviolettes Licht in Chloride und Sauerstoff gespalten, die Natur des Kations ist ohne Einfluß.[164]

Perchlorate werden in festem und gelostem Zustand in Chloride und Sauerstoff zersetzt, die Geschwindigkeit der Zersetzung ist geringer als die der Chlorate.[164]

[147] A Coehn und G Heymer, Naturw. 14, 299 (1926).
[148] G Kornfeld und H. Müller, ZS. f. phys Chem. 117, 242 (1925).
[149] A. L. Marshall, Journ. phys Chem. 29, 1453 (1925).
[150] B. Baker, Journ. Chem. Soc. 65, 611 (1894).
[151] A. Coehn und H. Tramm, Chem. Ber. 56, 458 (1923); ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).
[152] A Coehn und G Jung, Chem. Ber. 56, 696 (1923). ZS. f. phys. Chem. 110, 705 (1924).
[153] R. G. W. Norrish, ZS. f. phys. Chem. 120, 205 (1926).
[154] Cathala, C. R. 181, 33 (1925).
[155] A. Coehn und A. Wassiljewa, Chem. Ber. 42, 3183 (1909).
[156] Smits und Aten, ZS f. Elektrochem. 16, 264 (1910).
[157] Berthelot und Gaudechon, C. r. 156, 889 (1913).
[157a] A Coehn und K. Stuckardt, ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).
[158] Die altere Literatur s. bei Benrath und Tuchel, ZS. f. wiss. Phot 13, 383, 1919.
[159] A. L. Allmand, P. W. Cunliffe und R. E. W Maddison, Journ. Chem. Soc. London 130, 655 (1927), 127, 822 (1925).
[160] Mc C. Lewis, W. Cudmore und Mc Cullagh, Journ. Chem. Soc. 101, 2371 (1912).
[161] L. Spencer, Journ. Chem Soc. 105, 2565 (1914).
[162] A Popper, Lieb. Ann. 227, 161 (1885).
[163] Bray, ZS. f. phys. Chem. 54, 463, 560, 731 (1906); ZS. f. anorg. Chem. 48, 217 (1906).
[164] W. Oertel, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).

Chlorstickstoff, NCl_3 wird im Sonnenlicht zersetzt.[165] In Lösungen (Lösungsmittel Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Perchlormethan) tritt ebenfalls rascher Zerfall bei Belichtung ein.[166]

Phosgen, $COCl_2$, wird im Licht aus CO und Cl_2 gebildet. Die Geschwindigkeit der Bildung[167 168 169] ist vom Feuchtigkeitsgehalt abhangig, jedoch ist der Einfluß des Wasserdampfes bei weitem nicht so stark wie bei der photochemischen Salzsäurebildung aus Chlor und Wasserstoff.[170] Bei Zimmertemperatur und nicht besonders sorgfaltig getrockneten Gasen ist die Ausbeute von der Größenordnung 3000 Moleküle pro Quant absorbierte Strahlung.[169] Im Licht der Quarzlampe zersetzt sich reines Phosgen,[171] so daß man bei Einwirkung des unzerlegten Lichtes einer Quarzlampe einen stationaren Zustand

$$COCl_2 \rightleftarrows Cl_2 + CO$$

erhält, der von beiden Seiten erreichbar ist.[172]

Mit Wasserstoff zusammen belichtet bildet Phosgen im Quarzlicht CO und HCl, daneben entstehen Spuren von HCOH.[173]

37. Brom. Bromdampfmoleküle werden bei Bestrahlung mit Wellenlangen $\lambda < 510{,}7\,\mu\mu$ in je ein normales und ein angeregtes Atom gespalten[174 175]

Bromwasserstoff HBr wird bei hoherer Temperatur (etwa 200° C) aus Wasserstoff und Brom im Licht schneller gebildet als im Dunkeln.[176 177 178] Die primäre chemische Reaktion besteht in einer Einwirkung eines durch die Lichtabsorption entstandenen Br-Atoms auf ein Wasserstoffmolekül: $Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$. Dieser Vorgang bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion (vgl. S. 86).[179] Im ultravioletten Licht wird HBr in Brom und Wasserstoff zersetzt,[180] und zwar im kurzwelligen Ultraviolett $\lambda < 254\,\mu\mu$ quantitativ.[181] Strahlung von $\lambda > 300\,\mu\mu$ fuhrt dagegen zur quantitativen Bildung. Im Gebiet $\lambda > 254$ stellt sich ein stationarer Zustand ein.

$$2\,HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$$

Die Zersetzung des Bromwasserstoffes im ultravioletten Licht der Wellenlange $\lambda = 207\,\mu\mu$ verläuft mit einer Ausbeute von 2 Molekulen pro absorbiertes

[165] L. GATTERMANN, Chem. Ber. 21, 751 (1888).
[166] W. HENTSCHEL, Chem. Ber. 30, 1434 (1897)
[167] MEYER WILDERMANN, Trans Roy. Soc. London, 109 (A) 337 (1902). ZS. f. phys. Chem. (42) 257 (1903).
[168] CHAPMAN und GEE, Journ. Chem. Soc. London 99, 1726 (1911).
[169] M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 130, 422 (1927).
[170] A. COEHN und H TRAMM, ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).
[171] A. COEHN und H. BECKER, Chem Ber. 43, 130, 1910.
[172] G. BREDIG und A v. GOLDBERGER, ZS. f phys Chem. 110, 521 (1924).
[173] G. KORNFELD, ZS. f. Phys. 1927.
[174] J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. 120, 144 (1926).
[175] KUHN, ZS f. Phys 39, 77 (1926).
[176] KARTH und BEATTY, Journ. Am. Chem Soc. 20, 159 (1898).
[177] SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 18, 513 (1912), 16, 264 (1910).
[178] A. COEHN und STUCKARDT, ZS f. phys Chem. 91, 722 (1916).
[179] M. BODENSTEIN und LUTKEMEIER, ZS. f. phys. Chem. 114, 208 (1916), daselbst weitere Literatur über die Kinetik dieser Reaktion
[180] D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r 156, 889 (1913).
[181] A. COEHN und STUCKARDT, ZS. f. phys Chem. 91, 722 (1916).

Quant.[182] Die Zersetzung verlauft wahrscheinlich monomolekular: $HBr + h\nu \longrightarrow H + Br$.[183 184]

Alkalibromate werden im ultravioletten Licht sowohl im festen Zustand wie in wasseriger Losung in Bromide und Sauerstoff gespalten.[184a]

Alkaliperbromate werden ebenfalls fest und in Lösung in die betreffenden Bromide und Sauerstoff zerlegt.[184a]

38. Jod. Joddampfmolekule werden bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 478{,}5\ \mu\mu$ in ein normales und ein angeregtes Jodatom gespalten.[185 186 187]

Jodwasserstoff HJ wird im Licht der Quarzlampe in geringen Mengen aus Joddampf und Wasserstoff gebildet,[188] Bowen[189] erhielt im Sonnenlicht hinter Rot-, Orange- und Grunfiltern Spuren von Jodwasserstoff. Ultraviolettes Licht zersetzt den Jodwasserstoff.[190 191 192 193] Bei Zersetzung im ultravioletten Licht ($\lambda = 207\ \mu\mu$) werden 2 Molekule HJ pro absorbiertes Quantum zersetzt.[194] Die Zersetzung verlauft monomolekular:[191 193 195 196 197]

$$HJ + h\nu \longrightarrow H + J$$

Im unzerlegten Licht der Quarzlampe erhalt man einen stationaren Zustand[198] (vgl. S 95)

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

In wasseriger Losung wird Jodwasserstoff bei Sauerstoffgegenwart zu Jod oxydiert: $2\,HJ + O \longrightarrow H_2O + J_2$.[198 199 200 201 202]

Auch die Jodide der Alkalien und Erdalkalien, des Eisens und des Zinks scheiden in wasseriger Losung bei Anwesenheit von Sauerstoff im Licht Jod ab.[203 204 205 206 207] Bei Gegenwart CO_2haltiger Luft treten zwei Vorgange ein, der

[182] E Warburg, Berl. Ak. Ber. 1916, 314.
[183] K. F. Bonhoeffer und Steiner, ZS. f. phys. Chem. 122, 287 (1926).
[184] H. C. Tingey und R. H. Gerke, Journ Am. Chem. Soc. 48, 1838.
[184a] W. Oertel, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).
[185] J. Franck, ZS. f. phys. Chem. 120, 144 (1926).
[186] Kuhn, ZS f Phys. 39, 77 (1926).
[187] R. Mecke, Ann. d. Phys. 71, 104 (1923).
[188] A. Coehn und Stuckardt, ZS. f. phys. Chem. 21, 722 (1916).
[189] E. J. Bowen, Journ. Chem Soc London, 125, 1233 (1924)
[190] Lemoine, C r. 85, 144 (1877), 93, 514 (1881).
[191] M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. 13, 56 (1894), 22, 23 (1897).
[192] A. Smits und Aten, ZS. f Elektrochem. 16, 264 (1910).
[193] M. Bodenstein und Wolgast, ZS. f. phys. Chem 61, 447 (1908).
[194] E. Warburg, Berl. Akad. Ber 1918, 300.
[195] K. F. Bonhoeffer und Steiner, ZS f phys. Chem. 122, 287 (1926).
[196] H. C. Tingey und R H. Gerke, Journ Am. Chem. Soc. 48, 1838.
[197] B Lewis, Nature 119, 493 (1927).
[198] Lemoine, Ann chim phys. 12, 240 (1877).
[199] Leeds, Journ Am. Chem. Soc 2, 249 (1880).
[200] J. Plotnikow, ZS. f. phys. Chem. 58 (1907), 64 (1908); daselbst weitere Literatur.
[201] M. Padoa, Atti R. Accad. dei Lincei (5), 28 (1922).
[202] Chr Winther, ZS. f. phys. Chem 108, 236 (1924).
[203] Loew, Fortschr. d Phys. 1869, 413
[204] Berridge, Chem. News. 72, 175 (1895).
[205] Kailan, Wien Akad Ber. 122, 751 (1913)
[206] W. Ross, Journ. Amer. Chem Soc 28, 786 (1906).
[207] Berthoud und Nicolet, Helv chim acta 10, 457 (1927).

eine beruht auf der Bildung von HJ durch CO_2 und dessen Oxydation nach der Gleichung $2\,HJ + O \rightarrow H_2O + J_2$, der zweite zerfallt in mehrere Teilprozesse, bei denen außer J_2 noch Trijodid, Hypojodid und Jodat gebildet werden.[208]

Kaliumjodat KJO_3 und die anderen Alkalijodate werden im festen Zustand und in wässeriger Lösung in KJ und Sauerstoff zersetzt.[209] Sauerstoff hemmt, Kohlensaure fordert die Reaktion.[210]

Jodstickstoff $NH_3 \cdot NJ_3$ zerfällt bei Belichtung in HJ und N_2[211 212 213].

39. Mangan. Manganohydroxyd $Mn(OH)_2$ wird im roten Licht schneller als im Dunkeln zu Manganihydroxyd oxydiert.[214]

Manganosulfat $MnSO_4$ wird in Lösungen, die mit Oxalsaure, Alkalioxalat und etwas Jod versetzt sind, im Licht in die rote Manganiverbindung verwandelt,[215 216] die Färbung geht bei langerer Belichtung wieder zurück.

Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ wird in wässeriger Losung bei Belichtung entfärbt.[217]

Viele andere Manganisalze sind, auf gelatiniertes Papier aufgestrichen, lichtempfindlich.[218 219]

Manganioxalat $Mn_2(C_2O_4)_3$ sowie das Doppelsalz $3\,K_2C_2O_4 \cdot Mn_2(C_2O_4)_3$ werden in wasseriger Losung im Licht unter CO_2 Entwicklung entfarbt.[220 221]

40. Chrom. Chromsaure soll bei Belichtung auf Wasser unter Bildung von etwas H_2O_2 und H_2 einwirken.[222]

Chromate und Bichromate geben mit organischen Substanzen in Losungen einen braunen Niederschlag, dabei wird z. B. Alkohol zu Aldehyd oxydiert, Aceton, Ameisensaure, Oxalsaure, Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrit entwickeln ein Gas.[223 224] Chininsulfat wird in sauren Lösungen von Bichromaten oxydiert.[224 225 226]

Auch im festen Zustand werden organische Substanzen durch Belichtung beigemischten Bichromats oxydiert. Gelatine und Leim werden unlöslich, ebenso Eiweiß, Dextrin, Gummi arabicum usw. Dieses Verhalten ist die Grundlage verschiedener Kopierverfahren Die dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge sind haufig untersucht worden.[223 224 225 227 228]

[208] H. STOBBE und F. K. STEINBERGER, ZS. f. anorg. Chem. 161, 21 (1927).
[209] W. OERTEL, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).
[210] MATHEWS und CURTIS, Journ. phys Chem. 18, 106, 641 (1914).
[211] MALLET, Beibl. Ann. d Phys. u. Chem. 1888, 510.
[212] GUYARD, C. r. 97, 26 (1883).
[213] CHATTAWAY und KORTON, EDERS Jahrb. f. Phot. 1900, 539, 1902, 466.
[214] CHASTAING, Ann. chim. phys 11, 145 (1877).
[215] O. T. CHRISTENSEN, ZS. f. anorg Chem 27, 321 (1901).
[216] A. SKRABAL, ZS f anorg. Chem. 42, 1 (1904).
[217] BRANDENBURG, Schweigg. Journ. 14, 348 (1815).
[218] A. LUMIÈRE, EDERS Jahrb. f. Phot. 1893, 40
[219] R. E. LIESEGANG, Phot. Arch 34, 50, 133 (1893)
[220] O T. CHRISTENSEN, ZS. f. anorg. Chem. 27, 321 (1901)
[221] A SKRABAL, ZS. f. anorg Chem. 42, 1 (1904)
[222] G. SH. FORBES und PH. A. LEIGHTON, Journ. Phys. Chem. 30, 1628 (1926).
[223] J. M. EDER, Journ. f. prakt. Chem. 14, 294 (1879), Wien. Akad. Ber. 92 (1885).
[224] J. PLOTNIKOW, ZS. f. wiss. Phot. 19, 40 (1919).
[225] E. GOLDBERG, ZS. f. phys. Chem. 41, 1 (1901); ZS f. wiss. Phot. 4, 95 (1906).
[226] R. LUTHER und J. FORBES, Journ. Am. Chem. Soc 3 1, 770 (1909).
[227] A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, ZS. f. wiss Phot. 3, 297 (1905).
[228] A. BENRATH, ZS. f. wiss Phot. 16, 253 (1917).

41. Molybdän. Molybdänsaure wird, wenn sie mit H_2SO_4 versetzt wird, im Licht blau.[229] Nach EDER und LIESEGANG findet chemischer Umsatz nur bei Gegenwart organischer Substanzen statt.[230,231] Auf Papier aufgetragen werden Molybdate im Licht blaugefarbt.[231] Wasserige Lösung von Ammoniummolybdat, die mit Methyl- oder Äthylalkohol versetzt ist, wird im Licht ebenfalls blau, außerdem scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag aus.[232]

42. Wolfram. Natriumwolframat Na_2WoO_4, mit HCl versetzt und auf Papier aufgetragen, wird im Licht blau.[233] Ein Gemisch von Natriumwolframat, Rhodanammonium und Gummi arabicum ist nach Belichtung unloslich.[234]

43. Uran. Uranylfluorid UO_2F_2 wird, wenn es als Doppelsalz $UO_2F_2 . 3KF$ mit Ameisensaure oder Oxalsaure zusammen belichtet wird, zu UF_4 2KF reduziert.[235]

Uranylchlorid UO_2Cl_2 wird in alkalischer Losung[236] besonders bei Wassergegenwart[237] zu UCl_4 reduziert. In sehr trockenem Äther entsteht grüngelber Niederschlag von $UOCl$.[237]

Uranylbromid UO_2Br_2 wird, auf Papier aufgetragen, im Licht chemisch verandert.[238]

Uranylsulfat $UO_2 . SO_4$ wird in alkoholischer Lösung zu Uranosulfat reduziert.[239] Bei Gegenwart von Ameisensaure wird diese außerdem in Kohlensaure und Wasser zersetzt.[240]

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ wird in alkoholischer Losung zu $U(NO_3)_4$ reduziert.[241] In trockenem Äther fallt ein hellgruner Niederschlag $UO(NO_3)_2$ aus.[242] Die Loslichkeit des Stickstoffes in wasserigen Uranylnitratlosungen nimmt bei Belichtung zu.[243]

Uranyloxalat $UO_2 . C_2O_4$ bildet bei Belichtung in wasseriger Lösung Ameisensaure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; daneben entsteht Uranooxalat $U(C_2O_4)_2$ als Niederschlag.[244] Pro absorbiertes Lichtquantum wird ungefahr ein Molekul Oxalat zersetzt.[245,246,247]

Uranylacetat $UO_2(CH_3COO)_2$ wird in Losungen unter Bildung eines Niederschlages, der vielleicht aus Uranosalz besteht, zersetzt.[248,249,250]

229 PHIPSON, Jahresber. d. Chem. 1863, 101.
230 J. M EDER, Wien. Ak. Ber. 92 (1885).
231 R. E LIESEGANG, Wien. Akad. Ber. 1894, 50.
232 A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).
233 LIESEGANG, Phot. Arch. 1893, 180. WASSILJEWA, ZS. f. wiss. Phot. 12, 1 (1913).
234 NIEVENGLOWSKY, EDERS Jahrb. f. Phot. 1895, 26.
235 BOLTON, Jahresber d. Chem. 1866, 212.
236 ALOY, Bull. soc. chim. 21, 613 (1899).
237 A. BENRATH, ZS f. wiss. Phot. 16, 253 (1917)
238 R. E LIESEGANG, Phot Arch 1865, 1.
239 A. BENRATH, ZS. f. wiss Phot 16, 253 (1917).
240 SCHELLER, ZS f. phys. Chem. 80, 641 (1912).
241 THONE und BAKER, EDERS Jahrb f. Phot. 1902, 468.
242 A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).
243 F. WEIGERT, Chem. Ber 43, 164, 901 (1910).
244 E BAUR, ZS. f phys. Chem. 63, 683 (1905).
245 E. BAUR, ZS. f. phys. Chem. 111, 315 (1924).
246 HENRI und LANDAU, C r. 158, 181, 1924.
247 P. F. BUCHI, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924).
248 EULER, Chem Ber 37, 3411 (1904)
249 BACH, C. r. 119, 1145, 1385 (1894).
250 E. BAUR, ZS f phys. Chem. 63, 683 (1908)

44. Eisen. Ferrohydroxyd $Fe(OH)_2$ wird im roten, grünen und blauen Licht schneller, im violetten langsamer als im Dunkeln zu $Fe(OH)_3$ oxydiert.[251]

Ferrosulfat $FeSO_4$ wird im roten Licht schneller, im violetten langsamer als im Dunkeln zu $Fe_2(SO_4)_3$ oder $Fe(OH)_4(SO_4)_2$ oxydiert.[251 252]

Ferrichlorid $FeCl_3$ ist in wasserigen Losungen auch bei Abwesenheit organischer Substanzen etwas lichtempfindlich.[253] In alkoholischer Losung zersetzt es sich nach dem Schema

$$2\,FeCl_3 + CH_3 . CH_2OH \rightarrow CH_3 . CHO + 2\,FeCl_2 + 2\,HCl$$

Ferrirhodanid $Fe(CNS)_3$ wird in wasserigen, ätherischen und alkoholischen Lösungen im Licht reduziert,[254] ebenso, wenn es auf Papier aufgetragen wird.[255]

Ferrocyankalium $K_4[Fe(CN)_6] . 3\,H_2O$ spaltet bei Belichtung Blausaure und Ferrihydroxyd ab.[256 257 258]

Ferricyankalium $K_3[Fe(CN)_6]$ in wasseriger Lösung wird im Licht unter Bildung von Ferrocyankalium und Blausaure zersetzt.[256 259 260 261] Die Zersetzung wird durch viele organische Stoffe, sowie SO_2, $HgCl_2$ usw. beschleunigt. Die Löslichkeit von Stickstoff in der wasserigen Losung von Blutlaugensalz wird bei Belichtung vergrößert.[262]

Ferrinitrat $Fe(NO_3)_2$ wird bei Gegenwart organischer Substanzen reduziert.[263 264 265]

Ferropentacarbonyl $Fe(CO)_5$, flussig, wird unter Bildung von Kohlenoxyd und $Fe_2(CO)$ zersetzt.[266]

45. Kobalt. Kobaltosalze wie $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $CoCO_3$ werden im Licht dunkel, wenn sie auf Papier aufgetragen sind[267]

Kobaltisalze werden im Licht zu den bestandigeren Kobaltosalzen reduziert.[268 269 270]

[251] Chastaing, Ann. Chim. phys (5) 11, 145 (1877)

[252] Thomas, Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1908.

[253] Chr Winther, ZS. f. Elektrochem. 18, 138 (1912). ZS. f. wiss. Phot. 9, 205 (1910), 11, 60 (1912).

[254] Grotthus, Gilberts Ann. d. Phys. 61, 50 (1819).

[255] R E Liesegang, Eders Jahrb. f. Phot 1894, 49.

[256] Matuschek, Eders Jahrb. f Phot. 1902, 469.

[257] G W. Foster, Journ. Chem. Soc. 89, 912 (1906) F. Haber und G. W. A. Foster, Chem Ztg 29, 652, 1905.

[258] G Rossi und C. Bocchi, Gaz. chim. ital 55, 876 (1926), vgl auch O. Baudisch und L W. Bass, Ber. 55, 2698 (1922)

[259] J. M. Eder, Wien. Akad Ber 92 (1885).

[260] Chastaing, Ann. chim phys (5) 9, 145 (1877).

[261] W. Foster, Chem. Ztg. 2, 522 (1906).

[262] F. Weigert, Chem. Ber. 13, 164, 957 (1910).

[263] A. Benrath, ZS. f. phys Chem 74, 115 (1910), Lieb. Ann 382, 222 (1911).

[264] Chr. Winther, ZS f wiss. Phot. 7, 409 (1910), 8, 197 (1911)

[265] Chr Winther und Oxholt-Howe, ZS f. wiss. Phot 13, 89 (1913), 14. 196 (1914)

[266] Mond und Langer, Eders Jahrb. f Phot. 1896, 444.

[267] Hunt, Researches on light, 2 Aufl (1854), zitiert nach J Plotnikow, Lehrbuch der Photochemie. S. 326.

[268] A. und L. Lumière, Eders Jahrb d. Phot 1893, 60, 1894, 203, 1900, 126, 131, 541.

[269] O. Kraft und H Burger, Proc Chem. Soc 27, 160 (1911)

[270] Vranek, ZS. f. Elektrochem. 23, 336 (1907).

46. Palladium. Pallado-oxalsäure $Pd(C_2O_4)_2H_2 \cdot 6H_2O$ wird durch Licht zersetzt unter Pd-Abscheidung, ebenso das Silbersalz $Pd(C_2O_4)_2Ag_2$[271]

47. Iridium. Iridiumchlorid-Ammoniumchlorid $J_2Cl_6 \cdot NH_4Cl \cdot 3H_2O$ zersetzt sich im Licht unter Abscheidung schwarzen Iridiumpulvers[272]

48. Platin. Platin wird von Salzsaure bei Einwirkung von Sauerstoff und Licht (infolge Oxydation der Salzsäure zu Chlor) aufgelost.[273]

Platinchlorid $PtCl_4$ in Äther oder Alkohol gelost, ist lichtempfindlich.[274]

Platinchlorwasserstoffsaure H_2PtCl_6 wird im Licht reduziert.[275] Die Reaktion wird durch Oxalsaure, Weinsaure und deren Salze gefordert.[275, 276] Bei Zusatz von $Ca(OH)_2$ erhalt man im Licht einen Niederschlag der Formel $2(CaO\ Pt_2O_3Cl_6)\ 7H_2O$.[277] Nach F. KOHLRAUSCH,[278] dessen Beobachtung von M. BOLL und P. JOB quantitativ verfolgt wurde, wird die Platinchlorwasserstoffsaure im Licht hydrolysiert.[279]

49. Silicium. Siliciumwasserstoff SiH_4 wird im Licht zersetzt.[280]

Siliciumchloroform $SiHCl_3$ wird bei Anwesenheit von Sauerstoff im Licht zu Si_2Cl_6O oxydiert.[281]

Siloxen $Si_6O_3H_6$ setzt sich im Licht mit organischen Halogenverbindungen um; durch adsorbierte Farbstoffe wird die Reaktion fur langwelliges Licht sensibilisiert, ebenso durch die Anwesenheit der gefarbten Oxysiloxene.[282]

50. Zinn. Stannobromid $SnBr_2$, auf Papier aufgetragen, wird im Licht zu Stannibromid oxydiert.[283]

Stannojodid SnJ_2 amorph wird im Licht kristallin.[284]

51. Blei. Bleioxyd PbO wird im Licht langsam zu Pb_3O_4 oxydiert,[285] rotes Licht ist wirksamer als violettes,[286] Alkalizusatz beschleunigt die Reaktion[287]

Bleisulfid PbS wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Licht zu $PbSO_4$ oxydiert[288]

Bleijodid PbJ_2 wird im Licht an feuchter Luft zu PbO und (wenig) $PbCO_3$ oxydiert.[289, 290, 291, 292]

[271] H. LOISELEUR, C r. 131, 262, 1900
[272] A. BENRATH, ZS f wiss. Phot. 15, 217 (1915).
[273] D. BERTHELOT, C r. 138, 1297 (1904).
[274] GEHLEN, Neues allg. Journ. d. Chem. 3, 566 (1804).
[275] E. SONSTADT, EDERS Jahrb. d. Phot. 1899, 466.
[276] DOBEREINER, Ann d. Pharm. 14, 317.
[277] JOHANNSEN, Annal. chim. Pharm. 155, 204
[278] F. KOHLRAUSCH, ZS f. phys. Chem. 33, 257, 1900.
[279] M BOLL und P. JOB, C. r. 154, 881 (1911), 155, 826, (1912)
[280] D. BERTHELOT und H GAUDECHON, C r. 156, 1243 (1913)
[281] BESSON, C r. 148, 1192 (1909).
[282] H. KAUTSKY und H THIELE, ZS. f. anorg Chem 144, 197 (1925).
[283] R. E. LIESEGANG, EDERS Jahrb f Phot. 1894, 51
[284] C. J. H WARDEN, Pharm J Transact. (4), 4, 61, 1897. Chem Zentralbl. 1897, 456.
[285] G KASSNER, Arch d Pharm 241, 696 (1903).
[286] DAVY, EDERS Jahrb d Phot 1906, 154
[287] LEVOL, Ann. chim phys 47, 191
[288] STEINHEIL, Phot Mitt. 8, 188 (1852)
[289] ROUSSIN, C r 42, 636.
[290] CHASTAING, Ann chim phys. 1877, 145
[291] VALENTA, EDERS Jahrb d Phot 1892, 442.
[292] LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb d. Phot. 1903, 35.

Bleibromid $PbBr_2$ wird im reinen Zustand, und zwar sowohl fest als auch geschmolzen, unter Bromabscheidung zersetzt [293, 294]

52. Thallium. Thallochlorid TlCl wird im Licht dunkel,[295] HCl, HNO_3 und H_2SO_4 unterbinden die Lichtreaktion; NH_3, Äthylamin und manche anorganische Salze fördern sie.[296]

Thallojodid TlJ (fest) wird im Sonnenlicht grun.[296] Bei Belichtung von TlJ Dampf mit Licht der Wellenlangen $\lambda < 208\,\mu\mu$ wird das Molekul in ein J Atom und ein angeregtes Tl Atom dissoziiert, letzteres geht unter Ausstrahlung der Linie $377{,}6\,\mu\mu$ in den Normalzustand uber.[297]

Thallichlorid $TlCl_3$ und Thallijodid TlJ_3 werden bei Anwesenheit organischer Substanzen unter Tl Abscheidung reduziert.[298]

53. Zink. Zinksulfid ZnS wird im Licht geschwarzt, doch ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit notwendig.[299] Gefälltes, ungegluhtes ZnS ist lichtbestandig,[300] gegluhtes wird durch Quarzultraviolett, bei Halogengehalt schon durch Glasultraviolett zersetzt. Schwermetallzusatze fordern die Schwarzung, welche im Dunkeln an Luft, nicht aber in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphare zurückgeht.[300]

Lithopone, die als Malerfarbe benutzte Mischung aus ZnS und $BaSO_4$, dunkelt im Licht nach.[301] Die Farbung geht im Dunkeln zurück.[302, 303]

Zinkoxyd ZnO wirkt auf noch unbekannte Weise als Sensibilisator fur photochemische Reaktionen.[304] So werden Lösungen von $AgNO_3$ und Ag_2SO_4, welche ZnO enthalten, im Sonnenlicht unter Ag-Abscheidung reduziert.[304, 305] Langsamer als diese Reaktionen verlauft die Reduktion des gelösten $HgCl_2$ zu Hg_2Cl_2 bei Anwesenheit von ZnO.[306] Eine Methylenblaulosung (150 ccm einer $^1/_{16500}$ molaren wasserigen Losung) mit (1 g) ZnO versetzt, wird vollig entfärbt, bei Luftzutritt kehrt die Farbe zuruck.[307]

54. Quecksilber. Über die Wirkung von Quecksilberdampf als optischer Sensibilisator s. S. 76 und 97 unter „Wasserstoff".

Mercurooxyd Hg_2O wird im Licht in rotes HgO und Hg gespalten.[308]

Mercurioxyd HgO, gelbes, geht im Licht in die rote Form uber.[309] Violettes Licht bewirkt den Zerfall in Hg + O.[310, 311] Durch Kohlenmonoxyd wird rotes

[293] WELLS, Am. Journ. Sc. 45, 134 (1893).

[294] NORRIS, Am. chem. Journ. 17, 189 (1895); EDERS Jahrb. d Phot 1896, 442; 1902, 468.

[295] HEBBERLIN, Ann. d. Pharm. 134, 11 (1868).

[296] RENZ, Helv. chim. acta 2, 704 (1919).

[297] A. TERENIN, Naturw. 15, 73 (1927).

[298] A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot 15, 217 (1915).

[299] P. LENARD, Ann. d Phys. (4) 68, 553 (1922).

[300] A. SCHLEEDE, ZS. f. phys Chem. 116, 386 (1924).

[301] S. zum Beisp. R. STEINAU, Chem. Ztg. 44, 974 (1920), 45, 741 (1921).

[302] W. OSTWALD, ZS. f Elektrochem. 11, 944 (1905)

[303] F. G. BRICKWEDDE, Journ. opt. Soc. Am. 14, 312 (1927).

[304] G. TAMMANN, ZS f anorg. Chem 114, 151 (1921)

[305] KOHLSCHUTTER und D'ALLMENDRA, Chem. Ber 54, 1961 (1921).

[306] A. PERRET, Journ. de chim. phys. 23, 97 (1925)

[307] Deutungsversuche vgl. BAUR, ZS. f Elektrochem. 29, 165 (1923)

[308] E. BECQUEREL, „La Lumière" 1868 (zitiert nach J M EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, 1906).

[309] WEBER, Pogg Ann 10, 127 (1827).

[310] GUIBURT nach J. M. EDER, Ausf. Hdb d. Phot., Bd 1, 2, 1906, 162

[311] DULK, Journ f prakt Chem 3, 225

HgO im Sonnenlicht zu Hg reduziert.[312] Quecksilberoxydammoniak und verschiedene Komplexsalze des Quecksilberoxyds mit Ammoniumquecksilberhydroxyd $3\,HgO, 2\,NH_3$[313] sind lichtempfindlich.

Mercurisulfid HgS, rote Form (Zinnober), wird im Licht geschwärzt. Besonders lichtempfindlich ist frisches HgS bei Gegenwart von Alkali oder Ammoniak.[314] Auch in Gelatineemulsion wurde die Lichtempfindlichkeit des HgS beobachtet.[315]

Mercurichlorid $HgCl_2$ emittiert bei Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett ($\lambda < 190\,\mu\mu$) grünes Fluoreszenzlicht (Maximum der Fluoreszenz bei $560\,\mu\mu$). Träger der Fluoreszenz ist wahrscheinlich HgCl.[316] Im festen Zustand ist $HgCl_2$, wenn Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, lichtbeständig. Bei Bestrahlung der wässerigen Lösung bildet sich Kalomel, Salzsäure und Sauerstoff. Äther, Alkohol, Oxalsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Tannin, Zucker, Glycerin und andere organische Stoffe fördern die Umsetzung.[317, 318] Bei Zusatz von Oxalsäure ist das ultraviolette Licht $\lambda < 300\,\mu\mu$ wirksam.[319] Die auch gegen sichtbares Licht empfindliche „EDERsche Lösung", eine wässerige Sublimatlösung mit Ammoniumoxalatzusatz, ist häufig untersucht worden. Der Verlauf der Umsetzung kann so formuliert werden.

$$2\,HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2\,(NH_4)Cl + 2\,CO_2$$

$$\text{bzw.}\quad 2\,\overset{++}{Hg} + \overset{--}{C_2O_4} \longrightarrow 2\,\overset{+}{Hg} + CO_2$$

Die Lichtempfindlichkeit gegen $\lambda > 300\,\mu\mu$ wird durch geringe, ohne besondere Sorgfalt nur schwer zu entfernende Spuren von Eisensalzen bewirkt, der Mechanismus des Vorganges ist so zu denken.

a) Lichtwirkung $\overset{+++}{Fe} \longrightarrow \overset{++}{Fe}$

b) Rein chemisch $\overset{++}{Fe} + \overset{++}{Hg} \longrightarrow \overset{+++}{Fe} + \overset{+}{Hg}$

Darauf wieder a)[320, 321]

Mercurochlorid Hg_2Cl_2, Kalomel, ist nur in feuchtem Zustand lichtempfindlich; die kurzwelligen ultravioletten Strahlen der Quarzlampe zersetzen Hg_2Cl_2 in $HgCl_2$ und Hg.[322, 323]

Mercuribromid $HgBr_2$ im Dampfzustand fluoresziert mit blauem Licht (Maximum der Fluoreszenz bei $500\,\mu\mu$), wenn es mit Wellenlängen des Bereichs

---

[312] A. COLSON, C. r. 132, 467 (1901).

[313] LÜPPO-CRAMER, EDERs Jahrb. d. Phot. 1904, 11.

[314] K. HEUMANN, Chem. Ber. 7, 750 (1879).

[315] LÜPPO-CRAMER, EDERs Jahrb. d. Phot. 1903, 38.

[316] A. TERENIN, Naturw. 15, 73 (1927); ZS. f. Phys. 44, 713 (1927), Nature, 118, 843 (1926). Vgl. auch P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 3. Aufl. Berlin 1928, S. 80.

[317] J. M. EDER, Wien. Ak. Ber. 80 (1879), J. M. EDER — E. VALENTA, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse II, 1904, S. 1.

[318] ARCHETTI, EDERs Jahrb. f. Phot. 1903, 408.

[319] CHR. WINTHER, ZS. f. Elektrochem. 18, 138 (1912).

[320] CHR. WINTHER, ZS. f. wiss. Phot. 7, 66 (1908), 8, 135, 197 (1910), 11, 60 (1912).

[321] CHR. WINTHER und OXHOLT-HOWE, ZS. f. wiss. Phot. 13, 89 (1914.) Weitere Literatur s. DOWNES und BLUNT, Proc. Roy. Soc. 65, 450 (1894), O. GROS, ZS. f. phys. Chem. 37, 192 (1901), JODLBAUER, ZS. f. phys. Chem. 59, 513 (1907).

[322] J. POUGNET, C. r. 161, 348 (1915).

[323] LÜPPO-CRAMER, Phot. Korr. 1904, 119.

190 bis 210 $\mu\mu$ bestrahlt wird. Dabei wird es anscheinend in $HgBr$ (Träger der Fluoreszenz) und Br zersetzt.[316] Auch sein übriges Verhalten ist analog dem des $HgCl_2$.

Mercurijodid HgJ_2 wird ähnlich wie $HgCl_2$ und $HgBr_2$ im Dampfzustand zersetzt, wenn es mit Wellenlangen des Bereichs 210 bis 220 $\mu\mu$ bestrahlt wird. Die dabei auftretende wahrscheinlich dem HgJ zuzuschreibende violette Fluoreszenz hat ihr Maximum bei 440 $\mu\mu$.[326] Die feste weiße Form des HgJ_2 wandelt sich unter dem Einfluß des Lichtes in die rote um.[324] Rotes HgJ_2 wird im Licht gebräunt, wenn es auf Papier aufgetragen ist.[325] Auch in Gelatineemulsionen ist HgJ_2 lichtempfindlich.[326]

Mercurisulfat $HgSO_4$ wird im Licht graugrün.[327]

Mercurosulfat Hg_2SO_4 wird im Licht grau.[328]

Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2$ ist in wässeriger Lösung lichtbeständig.[329] Mit Mercurinitrat getränktes Papier ist lichtempfindlich.[330]

55. Kupfer. Cuprofluorid wird im Licht geschwärzt.[331]

Cuprochlorid $CuCl$ wird im Licht dunkel, ganz trockenes $CuCl$ ist unempfindlich gegen Licht.[332] Bei langer Belichtung bildet sich metallisches Cu.[333]

Cuprobromid $CuBr$ wird im Licht dunkel,[331] ebenso

Cuprojodid CuJ.[331] Ammoniak fördert die Reaktion.[334] Besonders empfindlich ist die Gelatineemulsion.[335]

Cuprichlorid $CuCl_2$ wird besonders bei Gegenwart reduzierender Substanzen zu $CuCl$ reduziert. Besonders empfindlich sind Lösungen von $CuCl_2$ in Alkohol und Äther.[336]

Die Angabe, daß Kupfersulfat $CuSO_4$ in wässeriger, schwefelsaurer Lösung bei Belichtung Acetylen[337] absorbiert, ist nach noch unveröffentlichten Versuchen von A. COEHN und H. REINICKE für Acetylen, das von Phophorwasserstoff frei ist, unzutreffend.

56. Silber. Silberoxyd Ag_2O gibt bei Belichtung wenig Sauerstoff ab.[338, 339]

Silbersulfid Ag_2S ist nicht lichtempfindlich, wohl aber die roten Doppelsalze mit den Alkalisulfiden $4\,Ag_2S \cdot K_2S \cdot 2\,H_2O$ und $3\,Ag_2S \cdot Na_2S \cdot 2\,H_2O$.[340]

Silbercyanid $AgCN$ wird am Licht gebräunt,[341] ebenso werden mit Silbercyanid versetzte Gelatineemulsionen bei Belichtung dunkel.[342]

[324] W. OSTWALD, ZS f. phys. Chem. 79, 252 (1912).
[325] SLATER, Fortschr. d. Phys. 1852, 341.
[326] LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1904, 1114; Phot. Korr. 1903, 615; 1904, 118; 1905, 13.
[327] Nach Angabe von J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.
[328] SKINNER, Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 260 (1903).
[329] NAMIAS, Phot. Korr. 1895, 342.
[330] HERSCHEL und HUNT, „Researches on Light" 1. Aufl. (1844), 2. Aufl. (1854).
[331] RENAULT, C. r. 57, 329 (1864).
[332] EDERS Jahrb. d. Phot. 1906, 127.
[333] A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 15, 217 (1915).
[334] E. SCHNEEBERGER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1900, 544.
[335] LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1904, 13.
[336] GEHLEN, Neues allg. Journ. d. Chem. 3, 1566 (1894), zitiert nach J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.
[337] W. HEMPEL und KAHL, ZS. f. angew. Chem. 1898, 53.
[338] LEMOINE, C. r. 93, 514 (1881).
[339] E. HOCHST-MADSEN, ZS. f. anorg. Chem. 79, 195 (1912).
[340] A. DITTE, C. r. 120, 91 (1895).
[341] GLASSFORD und NAPIER, Phil. Mag. 25, 66 (1844).
[342] LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1907, 123.

Silberrhodanid AgCNS wird im Licht geschwarzt.[343]
Silberselencyanid AgCNSe schwarzt sich bei Belichtung.[344]
Acetylensilber Ag_2C_2 wird im Licht grau.[345]
Silberchromat Ag_2CrO_4 wird im Licht zersetzt, ebenso das Silberbichromat $Ag_2Cr_2O_7$.
Silberperchlorat $AgClO_4$ wird in Licht braun.
Silberperbromat $AgBrO_4$ ist wenig lichtempfindlich.
Silberchlorat $AgCO_3$ ist wenig lichtempfindlich.
Silberjodat $AgJO_3$ wird im Licht grau
Silbersulfat $AgSO_4$ wird geschwarzt.
Silbersulfit $AgSO_3$ wird geschwarzt.
Silberthiosulfat $Ag_2S_2O_3$ ist lichtempfindlich.

Silbernitrat $AgNO_3$ ist in wasserigen Losungen bei Abwesenheit organischer Substanzen lichtbestandig. Bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (Saccharose, Glycerin, Glykoll) und Zusatz von Farbstoff (Rhodamin B, Eosin gelbstichig, Safranin G, Phenosafranin, Fluoreszein, Methylviolett, Chromotrop LR) tritt Abscheidung von Ag ein. Der Farbstoff wird dabei nur wenig verandert.[346] Bei Anwesenheit von Alkohol in der wässerigen Lösung von $AgNO_3$ entsteht durch Oxydation des bei der Zersetzung des $AgNO_3$

$$2\,AgNO_3 + H_2O \longrightarrow 2\,Ag + HNO_3 + O$$

freiwerdenden Sauerstoffes Essigsaure und Aldehyd. $AgNO_3$ wird in reinem Alkohol im Licht langsam reduziert [347]

Silbernitrit $AgNO_2$ ist sehr lichtempfindlich, in Mischungen mit $AgNO_3$ scheidet es Silberspiegel ab.[348]

Die Silberphosphate — meta-, pyro- und ortho-Verbindungen — sind lichtempfindlich, ebenso die Silbersalze der Kohlensaure, Essigsaure, Oxalsaure, Weinsaure und Citronensaure.

Die Silberhalogenide sind in Gasform,[349] als feste Kristalle und als Kolloide lichtempfindlich und bilden die Grundlage der Photographie, besonders als Emulsionen in den verschiedensten Schutzkolloiden suspendiert. Wegen des ungeheuren Tatsachenmaterials sei auf die einschlagige Literatur, insbesondere J M EDERS Ausf Hdb d Phot, hingewiesen Als kurze Darstellung vom modernen Gesichtspunkt aus sei genannt W. MEIDINGERS Beitrag zu E. GEHRCKE, Hdb. d physik. Optik 2, 1, 49 (1927), ferner der Artikel von K. FAJANS in J. M. EDERS Ausf. Hdb. d Phot, Bd 2, 1, S 633

57. Gold. Aurioxyd Au_2O_3 wird bei Belichtung in Au und Sauerstoff gespalten [350]

Aurihydroxyd $Au(OH)_3$ zersetzt sich am Licht.[351]

Aurichlorid $AuCl_3$ wird im Licht zersetzt, wenn es auf Papier, Leinen usw

[343] GROTTHUS, Gilb Ann. 61, 50 (1819).
[344] CROOKES, Lieb Ann. 78, 177 (1851).
[345] BLOCHMANN, Lieb Ann 78, 177 (1851)
[346] K BURGHERR, ZS f wiss. Phot 24, 393 (1927).
[347] NAUMANN, Chem. Ber. 37, 4328 (1904)
[348] RICHARDS und HEIMROTH, ZS f. phys. Chem 41, 319 (1902)
[349] FRANCK und KUHN, ZS. f Phys. 43, 164 (1927); 44, 607 (1927)
[350] BERZELIUS, Lehrb d Chem. 4. Aufl. 1836, III Bd. IV Bd. (zitiert nach J PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.)
[351] GMELIN-KRAUT, Hdb d anorg Chem V 2, S 262

aufgetragen wird. Organische Substanzen, wie Zucker, Gummi, Stärke usw., begünstigen den Zerfall.[352]

58. Natrium. Wird Na-Dampf mit weißem Licht bestrahlt, so treten die Na-Resonanzlinien (D-Linien 589 $\mu\mu$) im Fluoreszenzlicht auf, und zwar auch dann noch, wenn zur Erregung nur Licht der Wellenlangen $\lambda < 540\,\mu\mu$ benutzt wird. Nach PRINGSHEIM[353] kann man das so deuten, daß im Na-Dampf Na_2-Moleküle vorhanden sind, die durch die Absorption von blauer Strahlung in ein normales und ein angeregtes Na-Atom dissoziiert werden. Ähnlich wie beim Jod lauft namlich das kannelierte Bandenabsorptionsspektrum des Na_2 an seinem kurzwelligen Ende (im Blau) in ein kontinuierliches Spektrum aus. Der Unterschied im Verhalten der Jod- und der Na_2-Molekule besteht darin, daß das angeregte J-Atom, das durch die Absorption entsteht, metastabil ist, also seine Anregungsenergie nicht spontan durch Strahlung abgibt, wahrend die angeregten Na-Atome unter Emission der D-Linien in den Normalzustand zuruckkehren.[353, 361]

Natriumbromid NaBr im Dampfzustand wird bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlangen $\lambda < 280\,\mu\mu$ in die normalen Atome, bei $\lambda < 330\,\mu\mu$ in ein angeregtes Na-Atom und ein Br-Atom, gespalten[354]

Natriumjodid NaJ im Dampfzustand wird bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlangen $\lambda < 245\,\mu\mu$ in ein angeregtes Na-Atom (das die D-Linie 589,6 $\mu\mu$ emittiert) und ein Jod-Atom gespalten.[355] Der Überschuß der absorbierten Energie $h\nu$ uber die Summe von Dissoziationsenergie + Anregungsenergie des Na-Atoms wird als Translationsenergie der Spaltprodukte abgefuhrt und kann durch DOPPLERverschiebung der Na-Linie nachgewiesen werden.[356] Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlange $\lambda < 185{,}4\,\mu\mu$ entstehen Na'-Atome mit der Anregungsenergie 3,74 Volt (entsprechend $\lambda = 330{,}3\,\mu\mu$)

59. Kalium. Kaliumchlorid KCl im Dampfzustand zerfallt bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlange $\lambda < 280\,\mu\mu$ in die Atome[357, 361]

Kaliumbromid-Dampfmolekule zerfallen analog bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlange $\lambda < 310\,\mu\mu$.[358]

Kaliumjodid-Dampfmolekule zerfallen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlangen $\lambda < 380\,\mu\mu$.[359]

60. Caesium. Caesiumjodid CsJ (im Dampfzustand) zerfallt bei Belichtung mit Wellenlange $\lambda < 208\,\mu\mu$ in ein angeregtes Cs-Atom (das bei der Ruckkehr in den Normalzustand die Linie 459,3 $\mu\mu$ emittiert) und ein normales J-Atom (bei Erregung mit $\lambda = 185\,\mu\mu$ wird die Cs-Linie 455,5/9,3 emittiert).[360, 361]

[352] G KRÜSS, EDERS Jahrb. f Phot 1887, 174.
[353] P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3 Aufl (Struktur der Materie, Bd 6) Berlin 1928, S. 73, 81
[354] FRANCK, KUHN und ROLLEFSON, ZS. f. Phys 43, 155 (1927)
[355] A. TERENIN, Naturw 15, 73 (1927).
[356] HOGNESS und FRANCK, ZS f. Phys. 44, 26 (1927)
[357] J. FRANCK, H KUHN und G ROLLEFSON, ZS f Phys 43, 155, 1927
[358] E v. ANGERER und A. MULLER, Phys. ZS 26, 643 (1925); A. MULLER, Ann. d. Phys. (4) 82, 39 (1927).
[359] J FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, ZS. f Phys, 43, 155 (1927)
[360] KONDRATJEW, ZS. f Phys, 39, 191 (1926)
[361] Zusammenfassende Darstellung von H. SPONER, Ergebnisse der exakten Natw., 6, S 75.
[362] G. CIAMICIAN und P SILBER, Chem Ber 34, 2040 (1901).

B. Organische Lichtreaktionen. Isomerisierung bei Belichtung

61. Platzwechsel im Molekül. o-Nitrobenzaldehyd wird im Sonnenlicht, auch in Glasgefäßen in o-Nitrosobenzoesäure umgelagert.[362]

$$C_6H_4(NO_2)(CHO) \longrightarrow C_6H_4(NO)(COOH)$$

Charakteristisch ist für diese und die weiter unten besprochenen Reaktionen die Wanderung des Sauerstoffes. Die Umlagerung tritt im festen Zustand und in Benzol-, Äther- und Acetonlösungen ein. (Die m- und p-Verbindungen bleiben fast unverändert, es entstehen nicht die entsprechenden Nitrososäuren.) In methyl- und äthylalkoholischer Lösung entsteht der o-Nitrosobenzoesäureester.[363] Quantitative Untersuchungen über den Verlauf der Umlagerung in Acetonlösung stellte Weigert mit seinen Mitarbeitern[364] an Wirksam ist gelbgrünes und blauviolettes Licht.[365]

Ähnlich entstehen aus o-, p-Dinitrobenzaldehyd die o-Nitroso-p-Nitrobenzoesäure,[366] aus Trinitrobenzaldehyd die 2,6-Dinitro-2-Nitrosobenzoesäure,[367] aus p-Chlor-o-Nitrobenzaldehyd die p-Chlor-o-Nitrosobenzoesäure,[368] aus p-Brom-o-Nitrobenzaldehyd die p-Brom-o-Nitrosobenzoesäure (in alkoholischer Lösung deren Äthylester)[369] Aus o-Nitropiperonal entsteht die o-Nitrosopiperonylsäure.[370]

$$(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)(CHO) \longrightarrow (CH_2O_2)C_6H_2(NO)(COOH)$$

Der o-Nitroterephtalaldehyd ist besonders lichtempfindlich und geht in o-Nitrosoterephtalaldehydsäure über.[371]

$$C_6H_3(CHO)(NO_2)(CHO) \longrightarrow C_6H_3(COOH)(NO)(CHO)$$

Nach Sachs und Hilpert[372] gilt die Regel, daß alle aromatischen Verbindungen, die eine Nitrogruppe in o-Stellung zu einer CH-Gruppe tragen, licht-

[363] Vgl hierzu E. Bamberger und F Elger, Liebigs Ann. 371, 319 (1910)

[364] F. Weigert und Kummerer Ber 46, 1207 (1913) F. Weigert und L. Brodmann, ZS f. phys. Chem 120.

[365] G Ciamician und Silber, Rend d. Linc. (5) 11, I, 277

[366] G. Ciamician und P Silber, Chem Ber 35, 1922 (1902)

[367] S. Sachs und Everding, Chem. Ber 36, 962 (1903)

[368] F Sachs und R Kempf, Chem. Ber 36, 3302 (1903)

[369] F Sachs und Sichel, Chem. Ber. 37, 1870 (1904)

[370] G Ciamician und Silber, Rend. d Linc (5), 11, I, 277 (1902)

[371] H. Suida, Jahrb f prakt Chem 84, 829 (1911).

[372] F Sachs und S Hilpert, Chem. Ber. 37, 3425 (1904).

empfindlich sind. o-Nitrozimtaldehyd bildet nach Ciamician und Silber[373] eine Ausnahme. Weitere Beispiele für Umwandlungen sind:

o-Nitrobenzylidenanilin	→ o-Nitrosobenzanilid,[374]
o-Nitro-p-Chlorbenzylidenanilin in Toluol gelöst	→ 2-Nitroso-4-Chlorbenzanilid,[375]
o-Nitrobenzylalkohol (in Eisessig oder Phenylhydrazin)	→ o-Nitrosobenzaldehyd,[376]
o-Nitrobenzaldehydyanhydrin	→ o-Nitrosobenzoesaure,[377]
p-Nitromandelsäurenitril	→ p-Nitrosobenzoesaure + CNH,[378]
o-Nitrobenzylidenacetophenon	→ Indigo.[379]

$$2\,C_6H_4(NO_2)CH:CH.CO.C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2\,C_6H_5COOH,$$

2,4-Dinitro-μ-Chlorstilben	→ 6-Nitro-2-Phenylisatogen,[380]
2-Nitrophenylarsenoxyd	→ 2-Nitrosophenylarsinsaure.[381]

$$C_6H_4(AsO)(NO_2) \longrightarrow C_6H_4(AsO_2)(NO) \xrightarrow[H_2O]{} C_6H_4(AsO_3H_2)(NO)$$

2-Nitrophenylarsenoxyd 2-Nitrosophenylarsinsaure

Wie bei den bisher genannten Verbindungen ist auch bei den Umlagerungen der Azoxyverbindungen die Wanderung des Sauerstoffes charakteristisch. So z. B.

α-Azoxynaphthalin → 2-Oxy-α-Azonaphthalin:[382]

$$C_{10}H_7-N(O)-N-C_{10}H_7 \longrightarrow HO-C_{10}H_6-N=N-C_{10}H_7$$

Andere Umwandlungen.

Bromylanilin	→ p-Bromanilin,[383]
Bromylacetanilid	→ p-Bromacetanilid,[383]
Chloracetanilid	→ p-Chloracetanilid [383]

[373] G. Ciamician und P. Silber, Rend. d Linc. (5), 11, I, 277 (1902)
[374] F. Sachs und R Kempf, Chem Ber. 35, 2715 (1902)
[375] F. Sachs und Sichel, Chem Ber 37, 1870 (1904).
[376] F. Sachs und S. Hilpert, Chem. Ber. 37, 3425 (1904)
[377] F. Sachs und S Hilpert, Chem. Ber 37, 3425 (1904).
[378] G. Heller, Chem. Ber. 46, 280 (1913).
[379] Engler und Dorant, Chem. Ber. 28, 2497 (1895).
[380] P. Pfeiffer, Chem. Ber 45 1819 (1912) P. Pfeiffer und Kramer, Chem. Ber. 46, 3662 (1913).
[381] Karrer, Chem. Ber 47, 1784 (1914).
[382] O. Baudisch und R. Furst, Chem. Ber. 45, 3426 (1912) Vgl. auch O. Baudisch, Chem Ztg. 35, 1141 (1911)
[383] Dhar, Chem. Zentralbl. 1922, I, 114

Im Sonnenlicht und zerstreuten Tageslicht (wirksam ist besonders das langwellige Ultraviolett) verfarben sich die Losungen der Leukoverbindungen von p-Rosanilin, Kristallviolett, Viktoriablau, Malachitgrun, Brillantgrun und der Karbinolbasen aus Kristallviolett und Malachitgrun in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Es handelt sich dabei um ein umgekehrtes photochemisches Gleichgewicht.[384]

62. Konfigurationsänderungen. Hierher gehörende Änderungen sind bei ungesattigten Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Oximen und Diazoniumverbindungen beobachtet.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die stabilen hochschmelzenden α-Formen einer Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe konnen nach STOERMER[385, 386] in die niedriger schmelzenden labilen β-Formen durch ultraviolettes Licht umgewandelt werden. Es seien hier die Umwandlungen der stabilen (α)-Formen diaryl-substituierter Brom- und Chlorathylene in die entsprechenden β-Formen erwahnt, die z. B. in alkoholischer oder ätherischer Lösung bei mehrtagiger Uviolbestrahlung eintreten.

Ungesattigte Ketone. Quantitativ wandelt sich im Sonnenlicht um

trans-Dibenzoylathylen in die cis-Verbindung.[387]

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.CH \\ \| \\ H.C.CO.C_6H_5 \\ \text{trans.} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H\ C.CO.C_6H_5 \\ \| \\ H.C.CO.C_6H_5 \\ \text{cis.} \end{array}$$

Unter denselben Bedingungen wandeln sich die beiden Dibrombenzoylphenylacetylene ineinander um:[388]

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO-CBr \\ \| \\ C_6H_5-CBr \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} C_6H_5.CO-CBr \\ \| \\ BrC-C_6H_5 \end{array}$$

cis-Dibenzoylstyrol wandelt sich in die trans-Form um.[389]

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO-CH \\ \| \\ C_6H_5.CO-C-C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.CO-CH \\ \| \\ C_6H_5-C-CO.C_6H_5 \end{array}$$

Ähnliche Umwandlungen fanden STOBBE und WILSON bei den Nitrobenzaldesoxybenzoinen.[390] Bei dem m- und dem p-Nitroderivat entstanden sogar je drei verschiedene Isomere, welche sich durch die ublichen stereochemischen Formelbilder nicht darstellen ließen

Ungesattigte Sauren. Am bekanntesten und besten untersucht ist die Umwandlung der Maleinsaure in die Fumarsaure, die sowohl in festem, wie in

[384] J. LIFSCHITZ und CH. L. JOFFÉ, ZS f. phys. Chem. 97, 426 (1921).
[385] R. STOERMER, Chem Ber. 42, 4871 (1909).
[386] R. STOERMER und SIMON, Chem Ber. 37, 4165 (1904). LIEBIGS Ann 342, 6 (1905). R. STOERMER und SIMON, LIEBIGS Ann. 342, 11 (1906)
[387] C. PAAL und SCHULTZE, Chem. Ber. 33, 3795 (1900), Chem Ber 35, 168 (1902), vgl. auch STOERMER und SIMON, LIEBIGS Ann. 342, 13 (1905); STOERMER, Chem Ber. 42, 4866 (1909).
[388] CH. DUFRAISSE, C. r. 158, 1691 (1914)
[389] OLIVERI-MANDALÀ, Gaz. chim. ital 45, II, 138 (1913).
[390] STOBBE und WILSON, LIEBIGS Ann 374, 237 (1910).

gelöstem Zustand vor sich geht.[391] Wislicenus fand die Sensibilisierung dieser Umwandlung durch Brom.[392] Im Uviollicht findet der umgekehrte Vorgang statt.[393] (Über Prüfung des Äquivalentgesetzes s. S. 76.) Auch Bromfumarsäure, in Alkohol gelöst, geht im Uviollicht in Brommaleinsäure über.[394]

Andere Umwandlungen:

Im Quarzultraviolett werden Crotonsäure und ihr Amid in die labilen Formen umgewandelt.[395] Im Uviollicht wandelt sich das labile Isocrotonsäureamid beim Versetzen seiner benzolischen Lösung mit einer Spur Jod in das stabile Amid um.[396] Aus Angelicasäure entsteht die Tiglinsäure,[397] aus dem Dibromadditionsprodukt der Angelicasäure das Dibromid der Tiglinsäure,[398] aus Allofurfuracrylsäure die Furfuracrylsäure.[399]

Näher untersucht ist die trans-cis-Umwandlung der Zimtsäure. Bei Bestrahlung mit Wellenlängen von 330 bis 270 $\mu\mu$ erhält man in Lösungen einen stationären Zustand[400]

$$\text{trans-Säure } (73\%) \rightleftarrows \text{cis-Säure } (27\%).$$

Aus trans-Zimtsäure in Benzol gelöst, entsteht die labile Form der Isozimtsäure.[401] Feste trans-Zimtsäure gibt unter Polymerisation α-Truxillsäure.

Allozimtsäure in Benzol wandelt sich im Ultraviolett in gewöhnliche Zimtsäure[402] um, benzolische Phenylisocrotonsäure in die Alloform,[403] die stabile o-Anisylzimtsäure in die labile Form[404] (in benzolischer oder wässeriger Natriumsalzlösung):

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3 \\ \| \\ H\,.\,C\,.\,COOH \\ \text{stabil} \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3 \\ \| \\ COOH\,.\,C\,.\,H \\ \text{labil} \end{array}$$

Der umgekehrte Vorgang findet bei Gegenwart von Brom im Sonnenlicht statt,[405] ähnlich wird die labile Cinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht bei Gegenwart von Jod umgewandelt.[406]

Im Uviollicht wandeln sich um:

Die o-Chlor- und die o-Methoxy-Zimtsäure und die Piperonylacrylsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Brom[407] in die Alloformen, ebenso die β-Methyl-, Äthyl-, Propyl-, sowie die p-β-Dimethyl- und die p-Methylzimtsäure.[408]

[391] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).
[392] J. Wislicenus, Chem Ber. 29, 1080 (1897)
[393] R. Stoermer, Chem Ber 42, 4870 (1909)
[394] R. Stoermer, Chem. Ber. 44, 661 (1911)
[395] Stoermer und E. Robert, Chem. Ber. 55, 1033 (1922)
[396] Stoermer und Stockmann, Chem Ber 47, 1790 (1914).
[397] C. Liebermann, Chem Ber 28, 1443 (1896).
[398] J. Wislicenus, Liebigs Ann 272, 55 (1892)
[399] Roloff, ZS f phys Chem 26, 337 (1898).
[400] Stoermer, Chem Ber 42, 4865 (1909), 44, 667 (1911), 47, 1806 (1914).
[401] Stoermer, Chem. Ber. 44, 4869 (1911)
[402] Stoermer, Chem. Ber 42, 4870 (1909)
[403] Stoermer und Stockmann, Chem Ber. 47, 1793 (1914)
[404] Stoermer, Chem. Ber. 42, 4868 (1909)
[405] Stoermer und Friederich, Chem. Ber. 41, 326 (1908)
[406] C. Liebermann, Chem Ber 28, 1446 (1895)
[407] Stoermer, Chem. Ber 44, 639, 659 (1911).
[408] Stoermer, Grimm und Laage, Chem. Ber. 50, 959 (1917).

Analoge Umwandlungen wie bei den Zimtsäuren findet man bei den Cumar- und Cumarinsäuren. Auch hier tritt ein stationärer Zustand ein, der bei Uviolbelichtung bei 75% der labilen Form liegt.[409] Cumarsäure[410] und auch ihr Methylester[411] geben in benzolischer und methylalkoholischer Lösung 75% Cumarin (wahrscheinlich auf dem Wege über Cumarinsäure):

—OH H C—COOH —CH   OH COOH C—H CH   ⟶   O CO CH CH

Cumarsäure   Cumarinsäure   Cumarin

Vollständig (100%) oder nahezu vollständig verlaufen die Umwandlungen:

Acetyl-o-Cumarsäure ⟶ labile Acetylcumarinsäure (100%),[412]
Äthylcumarsäure (alkohol. Lsg.) ⟶ Äthylcumarinsäure (fast 100%),[413]
Propylcumarsäure ⟶ Propylcumarinsäure (80%)[413]

Ähnlich verhalten sich die Amide, sowie die Benzoyl- und die o-Nitrocumarsäure.[413]

Oxime. Bei Belichtung gehen oft die labilen Formen der Oxime in die stabilen über, z. B.

anti-Nitrobenzaldoxim ⟶ syn-Derivat (sowohl o-, wie m- und p-Verbindung),[414]
die hochschmelzende α-Form des Toluylphenylketoxim ⟶ niedrigschmelzende Form (40%),[415]
stabiles Anisylphenyl-Ketoxim ⟶ labiles Derivat.[415]

Diazokörper. syn-Cyanür des Tribromdiazobenzols, in trockenem Benzol belichtet, gibt das anti-Cyanür.[416]

Ungesättigte Alkohole. WINDAUS und HESS[32] fanden bei bestrahltem Cholesterin, das durch häufige Umkristallisation gereinigt war, antirachitische Wirkung. Nach chemischer Reinigung — Überführung in Dibromid und nachfolgende Entbromung mittels Zinkstaub — wird das Cholesterin aber durch Bestrahlung nicht mehr physiologisch aktiviert. Die antirachitische Wirkung entsteht also nicht durch Belichtung des Cholesterins, sondern eines anderen Provitamins, wahrscheinlich des Ergosterins, das dem physikalisch gereinigten Cholesterin in Spuren beigemengt war. Es ist anzunehmen, daß aus dem Ergosterin unter Polymerisation oder Isomerisierung das antirachitische Vitamin entsteht.[417] [418]

---

[409] STOERMER, Chem. Ber. 42, 4866 (1909).
[410] STOERMER, Chem. Ber. 42, 4867 (1909).
[441] STOERMER, Chem. Ber. 44, 650 (1911).
[412] STOERMER, Chem. Ber. 44, 650 (1911).
[413] STOERMER, Chem. Ber. 44, 645, 651, 654 (1911).
[414] F. SACHS und R. KEMPF, Chem. Ber. 35, 2704 (1902), GABRIEL, Chem. Ber. 16, 520 (1883), GOLDSCHMIDT, Chem. Ber. 26, 2101 (1893), CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 4266 (1903).
[415] STOERMER, Ber. 44, 667 (1911).
[416] R. CIUSA, Rend. d. Linc. (5), 15, II, 136 (1906).
[417] WINDAUS und HESS, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Gött., Math.-phys. Klasse 1926, S. 175.
[418] WINDAUS, LIEBIGS Ann. 460, 225, 235 (1928).

63. Polymerisation. Zu den photochemischen Polymerisationsvorgängen ist die wichtigste Lichtreaktion, die Assimilation der Planzen zu rechnen. Wie bei den photochemischen Prozessen, die unter Änderung der Konfiguration verlaufen (Ziffer 62), treten auch Polymerisationen nur bei ungesattigten Verbindungen auf. Erfolgt im Licht gleichzeitig Isomerisierung und Polymerisierung, so wird die Zahl der moglichen Reaktionsprodukte stark vergrößert: die beiden Isomere konnen sich gegenseitig binden oder auch wechselseitig. Bemerkenswert ist das verschiedene Verhalten eines Stoffes, wenn er allein oder in Losung, oder in festem, flussigem oder gasformigem Zustand belichtet wird.

Acetylen polymerisiert sich im Ultraviolett zu Benzol, Derivate des Acetylens zu den entsprechenden Benzolderivaten,[419] Äthylen gibt ein wachsartiges und ein flüssiges Produkt [419]

Im Sonnenlicht wandelt sich Styrol (fest oder in Benzol gelost) in das polymere m-Styrol,[420] dieses im Uviollicht wieder teilweise in Styrol um.

Stilben in Benzollosung gibt nach mehr als zweijahriger Bestrahlung durch die Sonne dimolekulares Stilben[421], die Polymerisation tritt in Alkohol-, Ather-, Chloroform-, Trichloräthylen- und Pyridinlosung nicht ein. Die Lage des Gleichgewichtes Stilben $\rightleftarrows$ Distilben ist also vom Losungsmittel abhangig. Durch ultraviolettes Licht wandelt sich das feste Distilben teilweise in Isostilben um.[421]

Im Sonnenlicht polymerisiert sich Phenylbatudien $C_6H_5 . CH \cdot CH . CH : CH_2$ zu Bisphenylbutadien.[422]

Anthracen mit von Quarz durchgelassenem Ultraviolett belichtet gibt in Losungen, z. B siedendem Phenetol Dianthracen [423] Im Dunkeln geht die Reaktion zurück.

Dihydroanthracen wandelt sich im Sonnenlicht in Paranthracen unter Wasserstoffabspaltung um [424]

Formaldehyd in wasserigen Lösungen bildet hauptsachlich Glykolaldehyd·

$$2\,CH_2O \longrightarrow CH_2OH\,.\,CHO$$

und außerdem Ameisensaure.[425]

Benzaldehyd wandelt sich in ein Trimeres[426] und dieses gleichzeitig in ein Isomeres um.[427] Phenylacetaldehyd gibt bei Belichtung ein zahflussiges Polymeres,[427] Zimtaldehyd gibt verschiedene Isomere.[428] Zinnamylidenmalonsaure wird dimerisiert,[429] ebenso β-Methylcumarsaure.[430]

[419] D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C r. 155, 207 (1912)

[420] SIMON, LIEBIGS Ann. 31, 287 (1839); J BLYTH und A W HOFMANN, LIEBIGS Ann. 33, 289 (1845); KRAKAU, Chem. Ber. 11, 1260 (1878), LEMOINE, C r 125, 530 (1879); H. STOBBE und POSNJAK, LIEBIGS Ann 371, 259 (1910), H. STOBBE, Chem. Ber. 47, 2701, (1914)

[421] STOERMER, Chem Ber. 42, 4871 (1919)

[422] H. STOBBE und F. REUSS, Chem. Ber. 45, 3496 (1912).

[423] LUTHER und WEIGERT, ZS f. phys Chem 51, 297 (1903), 53, 395 (1905); BYCK, ZS f. phys Chem 62, 454 (1914)

[424] H. MEYER und ECKERT, Monatsh f. Chem 39, 241 (1918).

[425] PRZIBRAM und FRANKE, Chem Ber 44, 1035 (1911).

[426] CIAMICIAN und SILBER, Rend. d Linc (5), 18, I, 216 (1909).

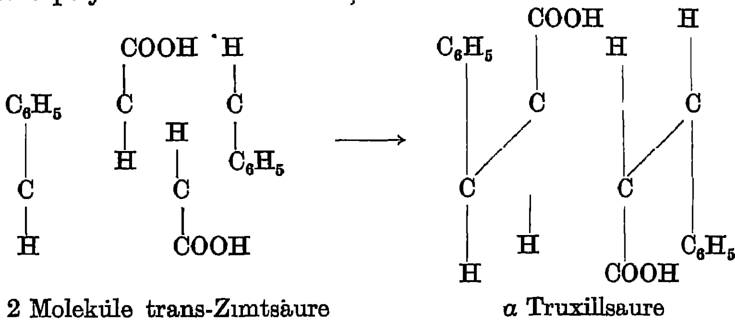
[427] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber 44, 1558 (1911).

[428] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

[429] LIEBERMANN, Chem. Ber. 28, 1440 (1895), C N. RIJBER, Chem Ber. 35, 2411 (1902); H. STOBBE, Chem Ber 45, 3397 (1912)

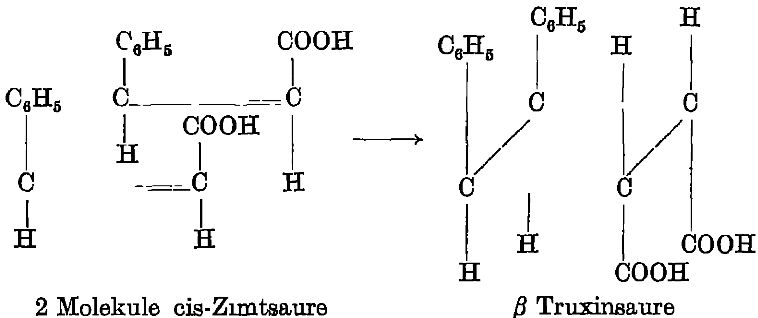
[430] J BERTRAM und R. KURSTEN, Jahrb f prakt. Chem 51, 322 (1895).

Besonders interessant und gut untersucht sind die Polymerisationen der Zimtsauren. Zimtsäure wird im flussigen Zustand und in Lösung bei Belichtung nur isomerisiert, im festen Zustand isomerisiert und polymerisiert. Hier werden nur die Erscheinungen im festen Zustand besprochen. Es gibt vier Formen der festen Zimtsäure, die trans-Saure (S. P. 133°) und drei cis-Formen (S. P. 42°, 58°, 68°). Die feste trans-Zimtsäure wird im langwelligen Ultraviolett zu α-Truxillsäure polymerisiert:[430 431]



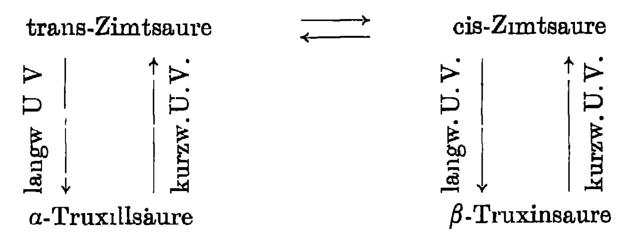
2 Moleküle trans-Zimtsäure α Truxillsaure

Dagegen entsteht aus der festen cis-Zimtsaure im langwelligen Ultraviolett die β-Truxinsaure:



2 Molekule cis-Zimtsaure β Truxinsaure

Die stereoisomeren festen Monomere werden im Licht wechselseitig isomerisiert, die Dimeren durch kurzwelliges Ultraviolett depolymerisiert, so daß man die Vorgange durch das Schema

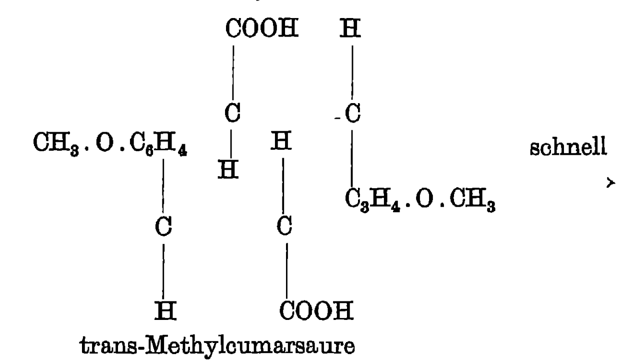


darstellen kann. (Eingehende Besprechung der Dimerisierung der Zimtsaure, vgl. F. BACHÉR: Chem. Reaktionen organ Korper im ultrav. Licht, S. 1826ff, ABDERHALDENS Hdb. d. biolog Arbeitsmethoden.)

[431] C. N RIJBER, Chem Ber 35, 2908 (1902); CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber 35, 4128 (1902); STOERMER und SCHOLTZ, Chem Ber 54, 85 (1921); DE JONG, Kon ak Wet. 26, 548 (1917), STOBBE und STEINBERGER, Chem Ber 55, 2229 (1922).

Feste Cumarsäure wird im Ultraviolett (bis 270 $\mu\mu$ zu 80%, bis 180 $\mu\mu$ zu 60%) in Biscumarsaure dimerisiert, diese selbst wird unter denselben Bedingungen zu 20% bzw 40% depolymerisiert.

Die cis- und die trans-Methylcumarsaure werden im Licht zu derselben Dimethoxy-Truxillsäure dimerisiert,[432] aber mit verschiedener Geschwindigkeit:



schnell →

trans-Methylcumarsaure

schnell → (COOH, H, $CH_3.O.C_5H_4$, H, C, C, C, C, $C_6H_4.O.CH_3$, H, H, COOH) ← langsam (
$CH_3.O.C_6H_4$, COOH, CH_3O C_6H_4, C, C, COOH, H, C, C, H, H, H)

Dimethoxy-α-Truxillsaure cis-Methylcumarsaure.

Dies legt den Gedanken nahe, daß aus der cis-Saure zuerst die trans-Form entsteht und diese dann in entgegengesetzter Stellung je zweier Molekeln zur Dimethoxy-α-Truxillsaure polymerisiert. Es besteht also ein Unterschied gegenuber der Polymerisation der trans- und cis-Zimtsauren. Eine großere Anzahl ahnlicher Polymerisationen fand A. STOBBE.[433]

Von Interesse ist noch die im Sonnenlicht eintretende Umwandlung des eine farblose Flussigkeit bildenden m-, p-Methylendioxystyrol in ein Polymeres von fester farbloser glasiger Beschaffenheit[434]

(O—CH_2, O, $CH=CH_2$) flussig → [O—CH_2, O, $CH=CH_2$]$_x$ glasartig

[432] H. STOBBE, Vortrag auf d 87 Naturforsch.-Vers zu Leipzig 1922 Referat: Chem. Ztg 121, 915 (1922).

[433] H STOBBE, Chem. Ber 45, 3401 (1912)

[434] Vgl HOUBEN-WEYL, Die Meth d. org Chemie, Bd. 2, S 1032

64. Intramolekulare Aneinanderlagerung. Hierher gehört die photochemische, im Sonnenlicht stattfindende Umwandlung von in wäßrigem Alkohol gelöstem Carvon in Carvoncampher.[435]

```
           CH                                CH
         /  |  \                           /  |  \
     CH2  C.CH3  CH2                   CH2  C.CH3  CH2
      |    ||     |       ——→           |  /  |     |
      CH   CH2    CO                    CH   CH2    CO
        \\       /                        \   |    /
           C                                  C
           |                                  |
          CH3                                CH3
        Carvon                          Carvoncampher
```

die durch intramolekulare Aneinanderlagerung zweier ungesättigter Gruppen erfolgt.

H. STOBBE[436] beobachtete bei den Fulgiden viele photochemische kernsynthetische Prozesse, die unter Ringschluß und Verschwinden nur einer Doppelbindung verlaufen. Dabei entstehen Dihydronaphthalinderivate. Es kommen drei Fulgidreaktionen in Frage: 1. Stereoisomerisierung des Fulgids zum Allofulgid, 2. Bildung eines Strukturisomeren des Allofulgids, 3. Oxydation des Strukturisomeren zu einem isomeren Anhydrid. Von diesen ist die zweite eine ausgesprochene Lichtreaktion,[437] sie verläuft beim gelben Diphenylfulgid I zu zwei farblosen Isomeren II und III:

```
       CH                      CH                         CH2
  /\ /\\                  /\ /\\                     /\ /\
 |  |   C——CO            |  |   C——CO               |  |   C——CO
 |  |II |     \O  Licht  |  | I |     \O  Licht      |  |III||    \O
 |  |   CH——CO/   ←——    |  |   C——CO/   ——→        |  |   C——CO/
  \/ \/                   \/   //                    \/ \/
      CH                      CH                         CH
      |                       |                          |
     C6H5                    C6H5                       C6H5
```

1 Phenyl — 1,2 — Dihydronaphthalin — 2,3 — Dicarbonsäureanhydrid (farblos)

Diphenylfulgid (zitronengelb)

1 — Phenyl — 1,4 — Dihydronaphthalin — 2,3 — Dicarbonsäureanhydrid (farblos)

[435] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 41, 1931 (1908). SERNAGIOTTO, Gaz. chim. ital. 48, I, 52 (1918).

[436] Nach STOBBE bezeichnet man als Fulgide die Anhydride der Butadien —β—γ— Dicarbonsäuren $\begin{matrix} CH_2 = C — COOH \\ | \\ CH_2 = C — COOH \end{matrix}$, diese nennt STOBBE Fulgensäuren.

[437] H. STOBBE, ZS f. Elektrochem. 482 (1908), vgl. HOUBEN-WEYL, l. c., Bd 2, S. 1033.

Aus II und III entsteht durch Einwirkung von Sauerstoff das stabile 1-Phenylnaphthalin-, 2,3-Dicarbonsäureanhydrid.

```
           CH
   /\/\/\\
  |   |    C—CO
  |   |    |      \
  |   |    |       O
  |   |    C—CO   /
   \/\/\//
         C6H5
```

65. Depolymerisation. Seltener sind durch Licht bewirkte Depolymerisationen. Erwähnt wurden schon die Depolymerisationen der α-Truxillsäure[438] Polyterpene werden in die einfachen Terpene gespalten. Aus in Uviolglasröhrchen eingeschlossenem Metastyrol (Benzollösung) entsteht etwas Styrol.[439]

C. Organische Lichtreaktionen. Spaltungen und Zersetzungen bei Belichtung

Bisher ist nur ein Fall der Ionisierung eines organischen Stoffes unter dem Einfluß von Licht bekannt und näher untersucht worden: In Hexan gelöstes Anthracen wird bei Bestrahlung mit Ultraviolett elektrisch leitend.[440] Viel größer ist die Zahl der Verbindungen, die durch das Licht chemisch zerlegt werden.

Zinkdiäthyl Zn $(C_2H_5)_2$ wird im Quarzlampenlicht in wenigen Minuten in metallisches Zink und Äthan zerlegt Anscheinend tritt dabei noch eine wasserstoffärmere Verbindung auf, die sich mit unzersetztem Zinkäthyl vereinigt[441]

Formamid $HCONH_2$ zerfällt im Sonnenlicht in $CO + NH_3$[441]

Das mittlere U.-V. bewirkt umgekehrt die Vereinigung von CO und NH_3.

Die Ketone erleiden außer photohydrolytischer Spaltung (s. w. u.) auch direkten Zerfall. So wird Aceton in wenigen Minuten in CO, Äthan und Methan zerlegt.[3]

$$CH_3 . CO . CH_3 \rightarrow CO + C_2H_6 + CH_4.$$

Diäthylketon zerfällt in CO, Butan und CH_4 (im U.-V.), Pinakolin im Sonnenlicht in Butylen (?) Acetaldehyd und ein Harz.[442]

$$(CH_3)_3 . C . CO . CH_3 \rightarrow (CH_3)_2 . C = CH_2 + CH_3 . CHO + \text{Harz}.$$

Die übrigen Photolysen kann man nach J Houben in folgende Untergruppen ordnen: 1. Desoxydationen, 2 Dehydrierungen und 3 Photohydrolysen, je nachdem die Photolyse in einer Abgabe von Sauerstoff (event. an einen oxydierbaren Körper), Abgabe von Wasserstoff oder aber einer Zersetzung unter Mitwirkung des Wassers besteht.

[438] Stoermer und Foerstner, Chem. Ber. 52, 263 (1919).
[439] H. Stobbe, Chem Ber. 47, 2702 (1904).
[440] M. Volmer, ZS. f. wiss. Phot. 16, 186, 1917.
[441] Berthelot und Gaudechon, C. r 155, 207.
[442] Berthelot und Gaudechon, C r. 151, 478

66. Desoxydationen. Methyl- und Äthylnitrit,[443] Methylnitrat[443] und vielleicht auch Äthylnitrat[444] geben bei Belichtung Sauerstoff ab, ebenso Ammoniumtetroxalat[445] und Amylnitrit,[446] das letztere bildet dabei gleichzeitig Wasser. Nitrobenzol verwandelt sich bei langer Sonnenbestrahlung in Anilin, wenig tertiare Base und Chinaldin.[447] Bei Gegenwart verschiedener Alkohole der Fettreihe erhält man basische Substanzen.[448] Gemische von Nitrobenzol und Benzaldehyd geben bei Belichtung, wahrscheinlich auf dem Wege

$$C_6H_5 . NO_2 \rightarrow C_6H_5 . NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5 . NH_2$$

Azoxy- und Oxyazobenzol, Dibenzoylphenylhydroxylamin, $C_6H_5 . N (COC_6H_5) O CO . C_6H_5$ und Benzanilid.[449] Qualitativ verhalten sich die drei Nitrotoluole ahnlich.[450]

67. Dehydrierungen. Methan und die hoheren Kohlenwasserstoffe werden im ultravioletten Licht gar nicht oder nur sehr wenig verandert.[451] Die reinen Alkohole werden nicht dehydriert; erst wenn ein oxydierender Korper zugegen ist, entsteht das entsprechende Aldehyd, bzw. bei sekundaren Alkoholen das Keton (s. unter „Oxydationen im Licht").

Formaldehyd wird im Sonnenlicht in CO und Wasserstoff gespalten.

$$CH_2O \rightarrow CO + H_2,$$

und zwar sowohl in reinem wie in gelostem Zustand. Im Ultraviolett werden umgekehrt Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Formaldehyd vereinigt.

Aldehyde mit Alkoholen zusammen belichtet wirken dehydrierend, und ahnlich verhalten sich die Ketone.

Säuren werden nur in besonderen Fallen dehydriert, so z. B. wird die Oxalsäure bei Gegenwart von Brom zersetzt:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + Br_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,HBr.$$

Direkte Dehydrierung erleidet der Dihydrolutidicarbonsaureester (sowohl im reinen Zustand wie in Benzollosung):[452]

```
          H2                                  H
ROCO—  /    \  —COOR             ROOC—  //    \  —COOR
      |      ||           ——→           |      ||
CH3— ||      |  —CH3                H3C—|      ||—CH3
        \  /                              \\  /
         NH                                 N
```

Dihydrolutidindicarbonsaureester — Lutidindicarbonsaureester.

---

[443] Baudisch, Chem. Ber 45, 1771 (1912).
[444] Senebier, Die chemischen Wirkungen des Lichtes (deutsche Ausgabe 1785).
[445] H. Sandquist und E Mohlin, Chem Ber. 53, 171 (1920)
[446] Tyndall, Jahresberichte d Chem. 1868, 108
[447] Ciamician und Silber, Chem. Ber 39, 4343 (1906).
[448] Ciamician und Silber, Chem Ber. 38, 3813 (1905)
[449] Ciamician und Silber, Chem Ber. 38, 1176 (1905).
[450] Ciamician und Silber, Rend. d Linc. (5), 11, I, 277.
[451] Berthelot und Gaudechon, C r. 156, 1243 (1913)
[452] H. Meyer und A Hofmann, Monatsh f. Chem 39, 107

Ähnlich ist die Dehydrierung[453]

```
            CH3                                   CH3
             |                                     |
ROOC—/ \—COOR                  ROOC—// \—COOR
     ||   ||         ——→             |    ||
CH3—||   ||—CH3                 H3C—|    ||—CH3
     \ /                             \\ /
     NH                               N
```

Dihydrokollidindicarbonsaureester → Kollidindicarbonsaureester.

Beim Belichten des Dihydroesters mit Benzophenon wird der Ester ebenfalls dehydriert, dabei geht das Benzophenon in Benzpinakon uber.[454]

Vanillin, in Alkohol gelost (auch in anderen Losungsmitteln), gibt im blauvioletten Licht Dihydrovanillin, rotes Licht ist unwirksam.[455]

68. Photohydrolysen. Da Wasser auch im Dunkeln verseifend wirkt, sind die hier in Betracht kommenden Prozesse als katalytische Lichtreaktionen anzusehen: das Licht bewirkt eine Beschleunigung der Hydrolyse.

Unter den halogenhaltigen Verbindungen sind die Jodverbindungen am leichtesten im Licht zu hydrolysieren, weniger gut die Brom- und Chlorverbindungen. Im Quarzlicht wird Äthylbromid bei Gegenwart von Wasser und Eisenchlorid zu Alkohol und Bromwasserstoff verseift.[456] Chloroform gibt mit Alkohol oder Wasser Ameisensaure, die dann photochemisch weiter zerfallt,[456] dagegen entsteht aus Chloroform bei Anwesenheit von Sauerstoff Phosgen.[457] Andere Photohydrolysen aliphatischer Halogenverbindungen sind

$C\,Cl_4$	→	$HCl + H_2CO_3$,[458]
Chloressigsaure	→	Glykolsaure,[459]
Dichloressigsaure	→	Glyoxylsaure,[459]
Trichloressigsaure	→	CO_2 + Chloroform[459] (dieses zerfallt weiter, s o.),[456]
Chloralhydrat	→	Formaldehyd + CO_2[460] (wasserfreies Chloral polymerisiert)

Photohydrolysen aromatischer Halogenverbindungen.

Brombenzol wird im Ultraviolett bei Anwesenheit von Eisenchlorid und Wasser zu Phenol und Bromwasserstoff hydrolysiert, Chlorbenzol bleibt unverändert,[461] aus Benzylchlorid entsteht Benzylalkohol und Salzsaure.[461]

Zu den photolytischen Spaltungen halogenfreier Verbindungen ist die Spaltung des Acetons in Essigsaure und Methan bei Bestrahlung mit U.-V. zu rechnen, die deshalb bemerkenswert ist, weil es sich nicht um eine gewohnliche Verseifung handelt.[462]

$$CH_3 \,.\, CO \,.\, CH_3 \xrightarrow{+H_2O} CH_3 \,.\, COOH + CH_4.$$

---

[453] Ciamician und Silber, vgl J Plotnikow, Lehrb. d. Photochem. S 363

[454] Ciamician und Silber, Chem Ber 44, 1558 (1911)

[455] Ciamician und Silber, C r 1902, II, 1088. E Puxeddu, C. r. 1912, I, 724.

[456] A Benrath, Lieb. Ann 382, 222 (1911).

[457] Schoorl und van der Berg, Pharm. Weekbl 43, 218 (1906).

[458] A. Benrath, Lieb Ann. 382, 222 (1911).

[459] H. Euler und H Cassel, Ark. f. K 4, 1 (1913); ZS f phys. Chem 84, 371 (1913).

[460] A. Benrath, Lieb Ann. 382, 222 (1911).

[461] H. Euler und H Cassel, ZS. f phys. Chem 84, 371 (1913).

[462] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

Diese Zersetzung tritt nur im geschlossenen Rohr ein. Bei Anwesenheit von Luft entsteht Essigsaure und Ameisensaure.[462] Bei Ultraviolettbestrahlung im geschlossenen Rohr lauft neben der Zersetzung in Essigsäure und Methan eine Spaltung in Äthan und Kohlenoxyd:[463]

$$CH_3 . CO . CH_3 \rightarrow CO + C_2H_6,$$

doch tritt dieser Vorgang bei reinem, wasserfreiem Aceton im Sonnenlicht nicht ein.[463] Ist Eisennitrat zugegen, so wird das wässerige Aceton in Essigsaure und Kohlensaure gespalten,[464] daneben tritt Formaldehyd und HCN auf.

Im Sonnenlicht leicht zersetzlich sind Äthyloxalsaure und Methyloxalsäure in wasseriger Losung. Es entsteht, besonders schnell bei der Methyloxalsaure, durch gleichzeitige Verseifung und Veresterung Oxalsaure und neutraler Oxalsäureester [465]

$$2\,COOH . COOR \rightarrow COOH . COOH + ROOC . COOR.$$

Dieser Vorgang ist eine katalytische Lichtreaktion, da er auch im Dunkeln langsam erfolgt.[466] In die Reaktionsgleichung geht das Wasser nicht ein und tatsachlich erleiden auch reine wasserfreie Äthyl- und Methyloxalsaure dieselbe Zersetzung.[467]

Ultraviolettes Licht beschleunigt die Verseifung von Essigester durch Natronlauge.[467]

Photohydrolysen sind auch bei den Kohlehydraten bekannt. D. Berthelot und H. Gaudechon teilen die Monosen nach ihrer Lichtempfindlichkeit in vier Gruppen.[468]

1. Die Ketosen werden von Wellenlangen $\lambda > 300\,\mu\mu$ zersetzt,
2. die Aldosen von Wellenlangen $\lambda = 300$ bis $\lambda = 250\,\mu\mu$,
3. die rein alkoholischen Zuckerarten mit linearer Kette von $\lambda = 250$ bis $\lambda = 200\,\mu\mu$,
4. die rein alkoholischen Zuckerarten mit geschlossener Kette durch $\lambda < 200\,\mu\mu$.

In neutraler[469] und saurer[470] Losung wird die Invertierung des Rohrzuckers durch ultraviolettes Licht stark beschleunigt, ebenso wird Maltose hydrolysiert.[470]

Bei Belichtung wasseriger d-Fruktoselosungen (4 bis 10%) erhalt man Kohlenoxyd, Kohlensaure und Formaldehyd.[471]

Ultraviolette Strahlen spalten Starke, daneben treten Oxydationen auf, und es entstehen Formaldehyd, Pentosen, reduzierende Zucker, Dextrine und Substanzen mit Saurecharakter.[472]

Einige Peptone und Proteine werden in Aminosauren, Aldehyde und Aldehydosauren,[473] Glyceride und Polysaccharide in wasserigen Losungen (1 bis 5%) bei Zusatz von Uransalzen hydrolysiert [473]

In der hydroaromatischen Reihe treten Ringsprengungen bei Photo-

---

[463] D Berthelot und H. Gaudechon, C r. 155, 207 (1912).
[464] A Benrath, Journ f. prakt. Chem. 86, 336 (1912)
[465] Diels und Nawiasky, Chem. Ber. 37, 3678 (1904)
[466] R Anschutz, Lieb Ann 254, 6 (1889)
[467] J Pougnet, Journ Pharm et Chim. 2, 540 (1910)
[468] D Berthelot und H Gaudechon, C. r. 155, 1153 (1912)
[469] H Euler und H. Ohlsen, Journ chem. phys. 9, 416 (1911).
[470] J Pougnet, Journ Pharm et Chim. 2, 540 (1910).
[471] H Bierry, V. Henri und A. Ranc, C r 151, 316 (1910).
[472] J. Bielecki und Wurmser, C r. 154, 1429 (1912)
[473] C Neuberg, Biochem. ZS 13, 305 (1908). 27, 271 (1910)

hydrolysen ein. So entsteht aus dem Cyklohexanon die n-Capronsaure und Adipinsäure.[474]

$$\text{Cyclohexanon (CH}_2\text{–CH}_2\text{–CH}_2\text{–CH}_2\text{–CH}_2\text{–CO ring)} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2 . COOH \text{ (Capronsäure)}$$

$$\xrightarrow{O} HOOC . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH \text{ (Adipinsäure)}$$

Cyclohexanon

Nebenher bildet sich etwas Hexylenaldehyd.

Ähnlich geht Menthon in wasserig-alkoholischer Losung in eine Decylsäure (und einen Aldehyd) uber:[474]

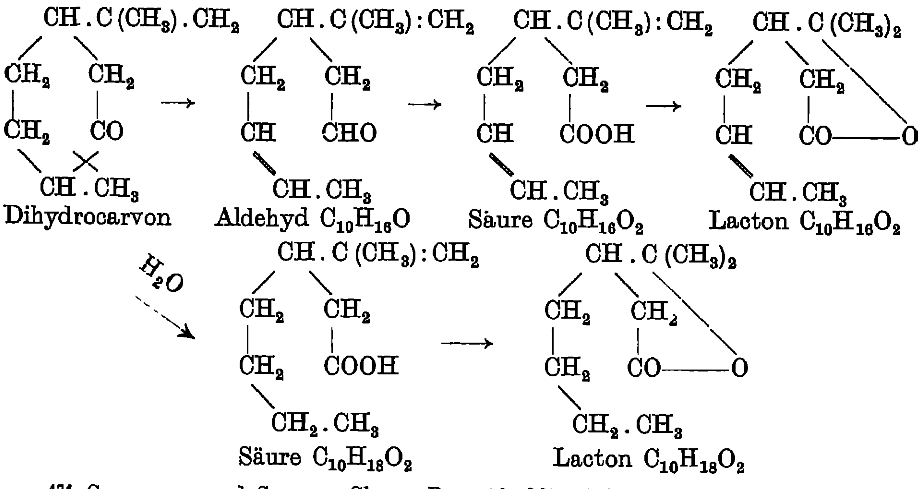
$$\text{Menthon} \xrightarrow{H_2O} CH_3\ CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CH(CH_3)_2) . CH_2 . COOH$$

Menthon — Decylsaure

und entsprechend entsteht aus dem o-Methylcyclohexanon[475] die Oenanth- und Acetylvaleriansaure, aus dem p-Methylcyclohexanon die 4-Methylcapronsäure und ein ungesattigter Aldehyd von der Formel

$$CH_2 : CH . CH (CH_3) . CH_2 . CH_2 . CHO \qquad \gamma \text{ Methylhexylenaldehyd.}$$

Die im Sonnenlicht eintretende Photohydrolyse von Dihydrocarvon verlauft nach Ciamician und Silber[476] nach dem Schema



[474] Ciamician und Silber, Chem Ber. 46, 3077 (1913).
[475] Ciamician und Silber, Chem Ber. 41, 1070 (1908).
[476] Ciamician und Silber, Chem Ber 41, 1928 (1908).

Bei Belichtung von Campher in Alkohol und Wasser mit Sonnenlicht entsteht ein Öl, welches Campholenaldehyd und ein ungesättigtes Keton enthält:[477]

$$
\begin{array}{ccc}
CH_2 & CH & CH_2 \\
| & | & | \\
| & CH_3.C.CH_3 & | \\
| & | & | \\
CH_2 & C & CO \\
 & CH_3 & \\
 & \text{Campher} &
\end{array}
\quad
\begin{array}{c}
\nearrow \\
\\
\searrow
\end{array}
\quad
\begin{array}{c}
\begin{array}{ccc}
CH_2 & CH & CH_2 \\
| & | & | \\
| & CH_3.C.CH_3 & | \\
| & | & | \\
CH & C(CH_3) & CHO
\end{array} \\
\text{Campholenaldehyd } C_{10}H_{16}O \\
\\
\begin{array}{ccc}
CH & CH & CH_2 \\
\| & | & | \\
\| & CH_3.CH.CH_3 & | \\
\| & & | \\
CH & CH(CH_3) & \!\!\!-\!\!-CO
\end{array} \\
\text{Keton } C_{10}H_{16}O
\end{array}
$$

Bei Belichtung von Carvon in Alkohol-Wassergemisch entsteht ein campherähnliches Isomeres, der Carvoncampher ohne Photohydrolyse (s. Photoisomerisation S. 125). Aus Fenchon entsteht Kohlenoxyd, etwas Ameisensäure, ein Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ und eine Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch.[477]

Wässerige Lösung von Lävulinsäure gibt bei Belichtung Propionsäure und Essigsäure, in alkoholischer Lösung erhält man dagegen γ-Valerolacton:

$$
\begin{array}{l}
CH_3\ CH.CH_2.CH_2.CO \\
\qquad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O
\end{array}
$$

Lävulinsäure und Acetaldehyd.[478]

Sulfanilsäure wird zu Anilin und SO_3 photohydrolysiert.[479]

D. Organische Lichtreaktionen. Durch Belichtung bewirkte Anlagerungen (Amid- und Anilidbildungen)

Formaldehyd und Ammoniak geben, in methylalkoholischer Lösung mit Sonnenlicht bestrahlt, ein Alkaloid:

$$6\,CH_2O + 2\,NH_3 \longrightarrow C_6H_8ON_2 + 5\,H_2O$$

und daneben Trimethylamin, Hexamethylentetramin und andere Amine.[480]

Kohlenoxyd und Ammoniak werden durch Licht der Wellenlängen $\lambda = 200$ bis $\lambda = 300\ \mu\mu$ zu Formamid:

$$CO + NH_3 \longrightarrow H.CO.NH_2$$

vereinigt, das im Sonnenlicht wieder zerfällt.[481]

An die Doppelbindung der Crotonsäure lagern sich im Licht der Uviollampe

[477] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 43, 1340 (1910).
[478] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 40, 2415 (1907).
[479] A. BENRATH, Lieb. Ann. 382, 22 (1911).
[480] G. INGHILLERI, ZS. f. phys. Chem. 80, 64 (1912).
[481] D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 155, 207.

Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol an, dabei entstehen die entsprechenden Derivate der Buttersäure.[482]

$$CH_3 . CH : CH . COOH \xrightarrow{ROH} CH_3 . CH (OR) . CH_2 . COOH.$$

Anilin und Ammoniak verhalten sich ähnlich wie das Wasser und die Alkohole, sie bilden β-Anilinobuttersäure bzw. β-Iminodibuttersäure:[483]

$$CH_3 . CH : CH . COOH \xrightarrow{C_6H_5NH_2} CH_3 . CH (NH . C_6H_5)\ CH_2 . COOH$$

β-Anilinobuttersäure,

$$2\,CH_3 . CH : CH . COOH \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_3 . CH\ \ CH_2 . COOH \\ \quad\ \ \searrow NH \\ \quad\ \ \nearrow \\ CH_3 . CH . CH_2 . COOH \end{array}$$

β-Iminodibuttersäure.

Anilin und Acrylsäure vereinigen sich zu β-Anilinopropionsäure,[483] p-Toluidin und Crotonsäure zu β-p-Toluidinobuttersäure.[483]

Andere Amidbildungen

Ammoniak + Essigsäure (im Quarzlicht) ⟶ Acetamid (5,3%),[483]
Ammoniumbenzoat in konz. ammoniakalischer Lösung ⟶ Benzamid (wenig),[483]
Crotonsäure + Ammoniak ⟶ Crotonsäureamid (sehr wenig).[483]

Andere Anilinbildungen im Quarzlampenlichte·

Essigsäure + Anilin ⟶ Acetanilid (fast quantitativ),[483]
Propionsäure + Anilin ⟶ Propionsäureanilid ($^2/_3$ der theor. Menge),[483]
Benzoesäure + Anilin ⟶ Benzanilid.[483]

E. Organische Lichtreaktionen, Photooxydationen

Chloroform, Bromoform und Jodoform werden durch Licht bei Anwesenheit von Sauerstoff oxydiert Dies ist besonders wegen der Verwendung des Chloroforms bei Narkosen von Wichtigkeit, da bei der Oxydation das giftige Phosgen entsteht.[484] Am Sonnenlicht zersetzt sich siedendes Bromoform in Brom, Bromwasserstoff, Kohlenstofftetrabromid, Wasser und Kohlenoxyd.[485] Festes Jodoform wird durch das Licht nur langsam zersetzt, schneller in Lösung unter Jodausscheidung.[486] Beim Belichten von Äthylbromid wird Brom frei,[487] in Gegenwart von Wasser tritt Photohydrolyse ein (s. S. 128). Alkyljodide werden unter Jodabscheidung oxydiert, und zwar sowohl die reinen wie die in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Jodide Wirksam ist nur ultraviolettes Licht. Alkoholische Lösungen zersetzen sich auch im Dunkeln, aber langsamer als im Licht. Während Methyl-,[487 488] Äthyl-[487] und Propyljodid[487] gleich empfindlich sind, ist

[482] STOERMER und STOCKMANN, Chem. Ber. 47, 1786 (1914).
[483] STOERMER und ROBERT, Chem. Ber. 55, 1030 (1922)
[484] SCHOORL und VAN DER BERG, Pharm. Weekbl. 43, 218 (1906); ALLEIN, Phot. Arch. 1896, 348; DOTT, Phot. Arch. 1896, 348, A BENRATH, Chem Zentralbl. 1911, II, 584.
[485] SCHOORL und VAN DER BERG, Pharm. Weekbl. 42, 297 (1905); 43, 342 (1906).
[486] J. PLOTNIKOW, ZS f. phys. Chem. 75, 337, 385 (1910); 76, 743 (1911); JOWISSEN, Chem. Weekbl. 2, 799 (1905).
[487] H. STOBBE und P. SCHMITT, ZS. f. wiss. Phot 20, 57 (1920).
[488] SAKURAY, Journ. Chem. Soc London 39, 485 (1911)

das sekundäre Isopropyljodid[487, 489] zersetzlicher als die primaren Jodide. Unbestandig ist auch Allyljodid[489] im Licht, ebenso Tetrachlormethan, Perchloräthan, Äthylenchlorid und Äthylenbromid.[490]

Äthylen[491] und Acetylen[491] werden im Quarzlampenlicht im Sinne der Gleichungen

$$H_2C : CH_2 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O,$$
$$2\,HC : CH + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

oxydiert. Dabei treten die Nebenreaktionen

$$2\,CO_2 \leftrightarrows 2\,CO + O_2 \text{ und } CO + H_2O \rightleftarrows HCOOH$$

auf.

Benzol gibt durch Photooxydation mit Ozon Oxalsäure, mit Wasserstoffsuperoxyd Oxalsaure und Phenol.[492]

Bei Anwesenheit von etwas Wasser wird Toluol zu Benzoesaure (12%) und (wenig) Benzaldehyd oxydiert.[493]

Benzol wird mit Sauerstoff im Licht nicht oxydiert, im Gegensatz zu den Benzolhomologen.[494] Aus diesen entstehen Kohlenwasserstoffperoxyde, die Oxydierbarkeit wachst mit der Anzahl der Methylgruppen: Xylol, besonders p-Xylol lagert, verglichen mit Toluol, eine vielfache Menge Sauerstoff an. Die Peroxydbildung wird durch Nitrobenzol gesteigert. Die Nitrotoluole sind in der Reihenfolge o-, m-, p-Verbindung in wachsendem Masse oxydierbar.

Im Sonnenlicht (6 Monate lange Bestrahlung) treten bei Gegenwart von Wasser die Oxydationen

p-Xylol $\longrightarrow$ p-Toluylsaure + Terephtalsaure (37%),
m-Xylol $\longrightarrow$ m-Toluylsaure + Isophtalsaure (31%),
o-Xylol $\longrightarrow$ o-Toluylsaure (26,5%)

ein,[12] daneben tritt stets Ameisensaure und eine Spur Aldehyd auf. p-Cymol wird zunachst zu p-Cuminsaure und diese dann nach dem Schema

CH_3		COOH		COOH		COOH
(Benzolring)	$\xrightarrow{O}$	(Benzolring)	$\xrightarrow{O}$	(Benzolring)	$\xrightarrow{-H_2O}$	(Benzolring)
$CH_3—CH—CH_3$		$CH_3—CH—CH_3$		$CH_3—C(OH)—CH_3$		$CH_3—C{=}CH_2$
p—Cymol		p—Cuminsaure		p—Oxyisopropylbenzoesaure		Methovinylbenzoesäure

weiter oxydiert.[495]

In Gegenwart von Phenanthrenchinon werden Kohlenwasserstoffe oxydiert, und zwar Toluol zu Benzoesaure, die Xylole zu den Toluylsauren, gleichzeitig geht das Chinon in Diphensaure uber.[496]

Weitere Photooxydationen von Kohlenwasserstoffen:

Äthylbenzol $\longrightarrow$ Acetophenon + Benzoesaure + Ameisensaure,[497]
Mesitylen $\longrightarrow$ Mesitylensaure + wenig Aldehyd + Spur Carbonsäure,[497]

---

[489] TYNDALL, Jahresber d Chem 1868, 108
[490] A. BENRATH und HERTEL, ZS. f. phys. Chem. 1924, S. 30
[491] D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 150, 1690 (1910).
[492] BANCROFT, Journ. of phys. Chem. 16, 556 (1912).
[493] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 45, 38 (1912).
[494] H. SUIDA, Monatsh. f Chem 33, 1255
[495] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber 45, 38 (1912)
[496] A BENRATH und A v MEYER, Chem Ber. 45, 2707.
[497] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 46, 417 (1913)

Pseudocumol ⟶ 1,2 Dimethyl- und 1,3-Dimethyl-4-Benzoesäure + Spur Aldehydverbindung,[497]

Inden ⟶ Phtalsaure und Homophtalsaure (?) + Harze,[497]

Naphthalin (nur in Gegenwart eines autoxydablen Stoffes wie Toluol bei Gegenwart von O_2)
⟶ Phtalsäure + Benzoesaure (aus dem Toluol entstanden), + Harze,[497]

Tetralin ⟶ (wenig) Phtalsaure + Harze,

Dihydroanthracen $C_{14}H_{12}$ ⟶ Paranthracen.[498]

69. Oxydation der Alkohole und Phenole. Bei Belichtung von Methylalkohol mit Sauerstoff und Wasser erhält man Ameisensäure + Wasserstoffsuperoxyd,[499] mit Eisenchlorid dagegen Formaldehyd.[500] Belichtet man mit Ferrinitrat, so entsteht Kohlensaure,[501] mit Kaliumnitrat entsteht KON : CHOH + H_2O (Formhydroxamsaures Kali).[502]

Äthylalkohol (bei Gegenwart von Sauerstoffubertragern) geht im Licht in Aldehyd + Essigsaure uber,[503] außerdem entsteht Glyoxal, Glyoxyl- und Ameisensaure. Die Oxydation wird beschleunigt durch Chromate, Wolframate und Vanadate,[504] Salpetersaure, Eisennitrat, Toluol, p- oder m-Xylol,[505] Anthrachinon,[506] Chinon,[507] Phenanthrenchinon,[508] Thymochinon,[509] Benzophenon, Acetophenon,[510] Benzaldehyd, Benzoin, Anisaldehyd, Vanillin,[511] Alloxan.[512]

Propylalkohol wird in Gegenwart von Benzophenon zu Acetaldehyd (und Spuren von Harz),[513] Isopropylalkohol bei Anwesenheit von Chinon[514] und Anthrachinon[515] zu Aceton oxydiert. Als Sauerstoffubertrager bei der Photooxydation des Butylalkohols wirkt Chinon,[514] des Amylalkohols p-Xylol.[516] Besonders eingehend hat COHEN[517] die oxydierende Wirkung von Benzophenon auf eine große Anzahl von Alkoholen untersucht. Wirksam sind die vom Keton absorbierten (violetten) Strahlen. Das allgemeine Schema, nach dem die Umsetzungen verlaufen, ist

2 Keton + Alkohol ⟶ Pinakon + Aldehyd.

Glycerinlosung (wasserige 20%) wird im Sonnenlicht allein nicht,[518] wohl aber bei Gegenwart von Brom oxydiert zu Glycerose, Mannit und Mannose,[519] Glucose

[498] H. MEYER und ECKERT, Monatsh f Chem. 39, 241.
[499] GIBBS, Philippine Journ of Science 7, Serie A, S. 57 (1912).
[500] BENRATH, Journ f prakt Chem 72, 220 (1905). 86, 336 (1912).
[501] BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222 (1911).
[502] O BAUDISCH, Chem Ber. 44, 1009 (1911)
[503] BENRATH, Journ f prakt Chem 72, 220 (1905).
[504] BENRATH, Lehrb d Photochem , Heidelberg 1912, S. 176.
[505] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 46, 3895 (1913).
[506] MEYER und ECKERT, Monatsh f Chem 39, 241 (1918).
[507] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 33, 2911 (1900).
[508] BENRATH und v. MAYER, Chem Ber. 45, 2707 (1921)
[509] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber 34, 1530 (1901)
[510] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber 33, 2911 (1900).
[511] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 32, I, 218
[512] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).
[513] W. D COHEN, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas. 39, 243.
[514] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 33, 2911 (1900).
[515] MEYER und ECKERT, Monatsh. f. Chem. 39, 341 (1918).
[516] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3896 (1913).
[517] W. D COHEN, Rec d trav. chim. d Pays-Bas. 39, 243.
[518] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 46, 3896 (1913).
[519] CIAMICIAN und SILBER, Rend d. Linc (5), 20, I, 76

geht bei Anwesenheit von m-Xylol in Glucosan über.[520] Die Oxydation der Glucose wird durch aromatische Aldehyde und Ketone sowie Chinon und Thymochinon beschleunigt.

Von den aromatischen Alkoholen wird der sehr lichtempfindliche o-Nitrobenzylalkohol (in Eisessig), wenn Phenylhydrazin zugegen ist, schnell oxydiert; dabei entwickelt sich Stickstoff.[521]

Viele Phenole werden im Licht oxydiert, so z. B. gewöhnliches Phenol (unter Rotfarbung). Farbänderungen, die wahrscheinlich auf Oxydationen zurückzuführen sind, erleiden auch o-, m- und p-Kresol,[522] m-Oxybenzoesäure[522] (p-Oxybenzoesäure nicht), Hydrochinoncarbonsäure,[522] Salicylsäure.[522]

70. Oxydation der Ketone und Chinone. Aceton wird in Gegenwart von Ferrinitrat sowie verdünnter Salpetersäure zu Formaldehyd und Essigsäure oxydiert.[523]

Die Oxydation der Cyclohexanons zu Capron- und Adipinsäure ist im Abschnitt „Photohydrolysen" aufgeführt, ebenso die Oxydation des Dihydrocarvons.

Bei Bestrahlung von Methylheptanon mit Sonnenlicht entsteht Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Lävulinsäure, Aceton und ein Öl.[524]

Aus Pulegon entsteht — ebenfalls im Sonnenlicht — neben Aceton und β-Methyladipinsäure ein ungesättigtes Ketolacton (wahrscheinlich von der unten angegebenen Formel)[525]:

```
                          CH3
                          |
                          CH
                         /  \
  CH3                 CH2    CH2      + CH3 CO CH3
  |                    |      |          Aceton
  CH                  CH2    COOH
 /  \        ---->       \
CH2  CH2                  COOH
|    |                β-Methyladipinsäure
CH2  CO
  \  /       ---->      CH3
   C                    |                  CH3
 --||--                 CH                 |
CH3 C.CH3              /  \                CH
  Pulegon           CH2    CH2            /  \       + CH3 CO CH3
                    |      |     ---->  CH2   CH2       Aceton
                    CO     CO           |     |
                   --\---|--            COOH  COOH
                      C—O             β-Methylglutarsäure
                    --||--
                   CH3 C.CH3
              Ketolacton C10H14O3
```

---

[520] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 46, 3898 (1913).
[521] F. Sachs und S. Hilpert, Chem Ber 37, 3425 (1904).
[522] P. C. Freer und H. D Gibbs, Journ of phys Chem. 16 709.
[523] Benrath, Journ. f prakt. Chem. 86, 336 (1912)
[524] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 46, 3077 (1913).
[525] Sernagiotto, Rend. d. Linc. (5) 24, I, 1065.

Wie das gewohnliche Chinon selbst, werden viele andere Chinone im Licht oxydiert. So z. B. das Phenanthrenchinon zu Diphensaure.[526]

CO—CO (two benzene rings) → COOH COOH (two linked benzene rings)

Phenanthrenchinon → Diphensäure

71. Oxydation der Aldehyde. In wasseriger Losung wird Formaldehyd im Licht zu Ameisensaure oxydiert[527]; ist Methylalkohol anwesend, so entsteht Methylformiat.[528] Acetaldehyd unter denselben Bedingungen[529] sowie bei Gegenwart von Eisenchlorid[530] gibt Essigsäure, Chloralhydrat liefert im Sonnenlicht bei Luftzutritt Formaldehyd und Kohlensaure,[531] Citronellal geht unter Ringschluß in Isopulegol und Menthon uber, die gleichzeitig entstehende Dioxycitronellsäure liefert β-Methyladipinsaure, β-Methylhexylsaure, Aceton und Essigsaure. Die Reaktion verläuft nach dem Schema[532]

Citronellal: CH_3—CH(CH_2—CH_2—CH_2—CH_3.C:CH_2)(CH_2—CHO) → Isopulegol: CH_3—CH< CH—CH_2 ... CH_2—CHOH >CH—CH_3.C:CH_2

↗ Menthon: CH_3—CH< CH_2—CH_2 / CH_2—CO >CH—CH_3.C:CH_2 → β-Methyladipinsäure: CH_3—CH(CH_2—CH_2—COOH)(CH_2—COOH)

↘ Dioxycitronellalsaure: CH_3—CH(CH_2—CH_2—CHOH—CH_3C(OH)CH_3)(CH_2—COOH) → β-Methylhexylsaure: CH_3—CH(CH_2—CH_2—CH_3)(CH_2—COOH) + CH_3COCH_3 + CH_3COOH

Citronellal

Isopulegol

Menthon

β-Methyladipinsäure

Dioxycitronellalsaure

β-Methylhexylsaure

[526] Benrath und Meyer, Chem Ber. 45, 2707, (1912).
[527] Pribram und Franke, Chem Ber. 44, 1035 (1911).
[528] Benrath, Journ. f prakt Chem 86, 336 (1912).
[529] Chastaing, Ann de chim et de phys 11, 145 (1877).
[530] Benrath, Journ. f prakt Chem. 72, 220 (1908); 86, 336 (1912).
[531] Benrath, Liebigs Ann. 382, 222.
[532] Sernagiotto, Rend d Linc (5), 24, I, 850.

Bei der Photooxydation der Aldehydgruppe insbesondere aromatischer Verbindungen tritt nach SUIDA[533] zuerst immer eine Anlagerung von Sauerstoff ein und das dabei entstehende Peroxyd reagiert dann mit einem zweiten noch nicht veranderten Molekul. Dadurch entsteht das nachst höhere, manchmal wieder anlagerungsfähige Oxydationsprodukt. Benzaldehyd gibt bei tiefen Temperaturen Benzoylhydroperoxyd, bei gewohnlicher Temperatur Benzoesäure und Ameisensaure.[534] o-Nitrobenzaldehyd gibt bei Oxydation o-Nitrobenzoesäure[534] (ohne Sauerstoff entsteht o-Nitrosobenzoesäure s. S. 117). Schwacher ist die Oxydation der m- und p-Verbindung.[535]

Methyl- und Äthylvanillin gehen unter der gleichzeitigen Einwirkung von Licht und Sauerstoff in die betreffenden Carbonsauren über.[536]

Terephtalaldehyd, $C_6H_4(CHO)_2$, wird bei Belichtung in Benzollösung schnell zu Terephtalaldehydsaure und Terephtalsäure oxydiert. Wirksam ist besonders das ultraviolette, weniger das blaue und violette, sehr schwach das gelbe und rote Licht.[537]

72. Oxydation der Säuren. Unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes zersetzt sich reine Ameisensäure; dabei entstehen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff,[538] langere ultraviolette Wellenlangen bewirken einen Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser, kurzere in Kohlendioxyd und Wasserstoff[539] Essigsaure in waßriger Losung wird bei Gegenwart von Uransalz ($\frac{1}{2}$ bis 1%) zu Glyoxalsaure oxydiert,[540] wässerige Essigsaurelosung gibt bei Luftzutritt im Licht Spuren von Ameisensaure.[541] Aus Chloressigsaure (in Benzol gelost) entsteht Fumarsaure, Glykolid und Polyglykolid[542] Buttersaure wird bei Anwesenheit von Uranylnitrat in Kohlensäure und Propan gespalten,[543] Glykolsaure bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff in Kohlensaure und Formaldehyd.[541]

$$CH_2OH.COOH \xrightarrow{O} H_2O + CO_2 + CH_2O.$$

Ist Eisenalaun zugegen, so entsteht Glyoxysaure und Formaldehyd.[544] Milchsaure zerfällt, wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Brenztraubensaure in Essigsaure, Kohlensäure und Acetaldehyd:[545]

$$CH_3CH\,OH.COOH \xrightarrow{O} H_2O + CH_3CO.COOH \longrightarrow CO_2 + CH_3CHO \xrightarrow{O} \xrightarrow{O} CH_3COOH$$

Glycerinsaure wird unter Oxydation in Kohlensaure und Formaldehyd zersetzt. Daneben entsteht ein Korper, der mit Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon bildet[546]

---

[533] H SUIDA, Monatsh f Chem 33, 1173 (1913).
[534] A KAILAN, Wien. Ak. Ber. 121, 1329 (1912)
[535] A KAILAN, Chem Ztg. 1912, 1031.
[536] E. PUXEDDU, Rend d Linc (5) 20, II, 717 (1912).
[537] H. SUIDA, Monatsh f Chem 33, 1173
[538] H. THIELE, Chem Ber 40, 4914
[539] D. BERTHELOT und GAUDECHON, vgl Chem. Ztg. 1912, S. 1329.
[540] A. KAILAN, Monatsh f Chem 34, 1209.
[541] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 47, 640.
[542] EULER, Chem Ber 49, 1366 (1916).
[543] G WISBAR, LIEBIGS Ann 262, 232 (1891).
[544] BENRATH, Journ. f prakt Chem. 96, 190 (1918).
[545] BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222.
[546] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 47, 640 (1914).

Ölsaure zerfallt in Ameisensäure, Nonylsaure (und niedere Homologe), Azelainsaure (und hohere Homologe) und Dioxystearinsaure. Daneben entsteht eine geringe Menge einer voluminosen, weißen Masse [546]

Häufig untersucht ist die Zersetzung der Oxalsaure und ihrer Salze. Sie wird in festem und gelostem Zustand in Kohlensaure und Ameisensäure gespalten.[547] Bemerkenswert ist der Einfluß der Konzentration der wasserigen Oxalsäurelosungen auf die Geschwindigkeit der Zersetzung: wahrend verdunnte Lösungen nur im Dunkeln langere Zeit unzersetzt bleiben,[548] halten sich konzentriertere auch im Tageslicht jahrelang [549] Wahrscheinlich ist die Zersetzung an die gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Licht gebunden.[550]

Die Zersetzung des Ferrioxalats im Licht, die nach der Gleichung

$$(C_2O_4)_3 Fe_2 \longrightarrow 2\,(C_2O_4)\,Fe + 2\,CO_2$$

erfolgt, wurde von Dobereiner[551] entdeckt, ebenso der Zerfall des unter Wasser belichteten Silberoxalats in Silber und Kohlensaure. Uranyloxalat wird unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zersetzt.[552] Der Zerfall des Ammoniumoxalats bei Gegenwart von Quecksilberchlorid.

$$HgCl_2 + C_2O_4\,(NH_4)_2 \longrightarrow 2\,HgCl + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl$$

wurde von Eder zur Messung der Lichtwirkung benutzt.[553]

Cobaltioxalat wird ahnlich wie Ferrioxalat unter Reduktion zu Cobaltosalz und gleichzeitiger Abscheidung von Kohlensaure zersetzt.[554]

Ähnlich wie die Oxalsaure zerfallt auch die Malonsaure in wasseriger Lösung. Dabei entstehen Essigsaure und Kohlensäure.[555] Durch Katalysatoren kann die Zersetzung ebenso wie bei der Oxalsaure gefordert werden [555]

Bernsteinsaurelösung (ohne Katalysator) gibt bei Belichtung Kohlensaure ab und es entstehen Aldehyd, Essigsaure und (?) Propionsaure.[555]

Brenzweinsaure allein wird im Licht nicht verandert. Bei Zusatz von Uransalz entstehen Kohlensaure und Buttersaure [556] [557]

$$\begin{array}{l} CH_3\text{—}CH\text{—}COOH \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_2\text{—}COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3\text{—}CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_2\text{—}COOH \end{array} + CO_2$$

Die entstehende Buttersaure wird weiter durch Licht in CO_2 und Propan gespalten.

Ähnlich wie die Brenzweinsäure wird auch Glutarsaure zersetzt.[558]

Äpfelsäure zerfallt bei Gegenwart von Ferrisalz in CO_2 und Aldehyd, bei Anwesenheit von Eisenalaun in wässeriger Lösung in Formaldehyd und Acetal-

[547] D Berthelot, C. r. 158, 1791 (1914).

[548] Neubauer, Fermentforschung 1870, 392.

[549] G. Bizio, ZS. f Chem. 6, 52 (1870); Fermentforschung 9, 162 (1870). H. Kunz-Krause, Archiv d. Pharm. 255, 549 (1917).

[550] A. Richardson, Journ. Chem Soc. London 1, 450 (1894); 65, 540 (1912), ZS. f. phys. Chem 31,142 (1899) Trommsdorf und Wittstein, Fermentforschung 1, 495 (1862); 41, 160 (1902).

[551] Dobereiner, Schweiggers Journ. 62, 90

[552] Ekelmen, Liebigs Ann 43, 294 (1842)

[553] Eder, Wien Akad Ber. (2), 80, 236 (1879)

[554] Brunelt, ZS f Elektrochem. 23, 336 (1917)

[555] Ciamician und Silber, Chem Ber 47, 640 (1914)

[556] W Seekamp, Liebigs Ann 133, 253 (1865).

[557] G Wisbar, Liebigs Ann 262, 232 (1891).

[558] A. Benrath, Liebigs Ann 382, 222.

dehyd,[559] benutzt man Ferrinitrat als Katalysator, so entstehen Kohlensaure und Glyoxal.[560] Ohne Katalysator erhält man bei Sauerstoffzutritt Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Acetaldehyd und Formaldehyd.[561]

Die analogen Zersetzungen von Weinsäure, Citronensaure, Brenzschleimsäure und Zuckersäure im Licht vereinigt die folgende Übersicht:

Weinsaure mit Ferrinitrat → CO_2 + Oxalsäure,[562]
„ mit Eisenalaun → Glyoxalcarbonsaure + Glyoxalsaure → → CO_2 + Glyoxal + Formaldehyd,[563]
„ bei O_2-Zutritt → (unter anderem) CO_2 + Ameisensaure,[564]
„ mit Bromwasser → Formylglyoxylsaure,[565]
„ mit Uransalz → d-Weinsaure, Glyoxal- + Ketonsäuren,[566]
Citronensäure + Ferrisalz → Aceton + CO_2,[567]
„ + Eisenalaun → Aceton + CO_2 + Formaldehyd,[563]
„ + O_2 → Aceton + CO_2,[564]
„ + Bromwasser → Pentabromaceton (sehr lichtempfindlich),[565]
„ + Chlorwasser → Hexachloraceton,[565]
Brenzschleimsäure + O_2 → Ameisensäure + CO_2 + HOOC . CH : CH . . CHO (Halbaldehyd der Maleinsäure),[564]
Zuckersaure $HOOC(CHOH)_4COOH$ → (u. a.) CO_2 + Formaldehyd,[555]
d-Zuckersaurelösung + Uransalz → Ketonsäuren + Weinsauredialdehyd.[568]

Die Oxydation aromatischer und hydroaromatischer Säuren ist insbesondere von CIAMICIAN und SILBER sowie C. NEUBERG untersucht worden.

Eine wasserige Lösung von Benzoesaure gibt nach Zusatz von konzentrierter Lösung von Ferrisulfat im Sonnenlicht Salicylsaure [569] o-Nitrosobenzoesaure wird — ohne Zusatz belichtet — nicht verandert.[570] In Paraldehydlosung entsteht durch blauviolettes Licht eine Verbindung $C_6H_7O_3N$.[571]

Mandelsaure gibt bei Belichtung Kohlensaure, Benzaldehyd und Salicylaldehyd.[572] In Bromwasser erhalt man dagegen den Zerfall[573]

$C_6H_5CHOH . COOH \rightarrow C_6H_5CHO$, C_6H_5COOH, $C_6H_5CO . COOH + CO_2$
Mandelsaure Benzaldehyd Benzoesaure Phenylglyoxylsaure.

Die bei der Zimtsäure beobachtete Isomerisierung und Dimerisierung zu Truxill- und Truxinsauren ist S. 123 besprochen. Daneben tritt eine Zersetzung in Benzaldehyd, Benzoesaure und Ameisensaure ein.[572]

α-Phenylmilchsäure gibt bei Belichtung — in Gegenwart von Eisensalz — Kohlensaure und Acetophenon [574]

[559] A. BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 96, 190 (1918).
[560] A BENRATH, Journ. f prakt Chem (2), 86, 336
[561] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber 46, 1558 (1918).
[562] BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 86, 336.
[563] BENRATH, Journ. f prakt Chem. (2), 96, 190 (1918)
[564] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 1558 (1913)
[565] R CIUSA und A. PIERGALLINI, Rend d. Linc. (5), 23, I, 821.
[566] KAILAN, Monatsh. f Chem. 34, 1209.
[567] BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222
[568] C NEUBERG, Biochem. ZS. 13, 308 (1908)
[569] C. NEUBERG, Biochem. ZS. 27, 271.
[570] CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 47, 640.
[571] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 35, 3593.
[572] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 1558.
[573] R CIUSA und A. PIERGALLINI, Rend. d. Linc. (5), 23, I, 821.
[574] BENRATH, Lieb. Ann 382, 222.

Ähnlich wie bei der Zimtsäure treten auch bei der Belichtung der Cinnamylidenessigsauren gleichzeitig Polymerisation und Oxydation ein, doch herrscht bei diesen die Oxydation vor, ebenso bei der α-Phenylcinnamylidenessigsaure [575] Dagegen werden die α-Methylcinnamylidenessigsaure $C_6H_5 . CH . CH . CH : C (CH_3) COOH$ und die Cinnamylidenmalonsäure $C_6H_5CH : CH . CH : C(COOH)_2$ stärker zersetzt als polymerisiert.[575]

Chinasäure $C_6H_7(OH)_4COOH$ wird in Hydrochinon und Protocatechusaure zersetzt.[575]

F. Organische Lichtreaktionen. Chlorierung und Bromierung

Bei der Halogenierung organischer Substanzen unter dem Einfluß von Licht lagert sich das Halogen entweder an mehrfache Bindungen an oder es tritt durch Substitution, besonders von H-Atomen, in das Molekul ein. Charakteristisch ist, wie auch bei vielen anorganischen photochemischen Chlorreaktionen, die hemmende Wirkung von Sauerstoff (z. B. bei der Photochlorierung aromatischer Kerne), manchmal wirkt Sauerstoff als Übertrager des Halogens in die Seitenketten.

73. Chlorierungen. Chlor und Methan vereinigen sich bei Belichtung zu Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan und Salzsäure Im Sonnenlicht explodiert eine Mischung aus 1 Teil CH_4 und 2 Teilen Cl_2 unter Abscheidung von Kohle[576]

$$CH_4 + 2\,Cl_2 \longrightarrow C + 4\,HCl.$$

Äthylen und Chlor geben Äthylenchlorid,[577] Acetylen und Chlor zuerst Di- dann Tetrachloradditionsprodukt (die Reaktion mit Acetylen verläuft langsam auch im Dunkeln).[578]

Bei Belichtung von Propan und Chlor erhält man Propylchlorid,[577] Formaldehyd gibt mit Chlor Phosgen [579] Aus Blausäure entsteht Chlorcyan,[580] in Chloroformlösung dagegen Cyanürtrichlorid und in wasseriger Losung Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Ammoniak. Auch auf Alkohol wirkt Chlor im Licht schneller ein als im Dunkeln. Eisessig gibt bei Belichtung mit Chlor Mono-, Di- und Trichloressigsaure,[581] Methylsulfat wird im Quarzlampenlicht quantitativ zu Monochlordimethylsulfat chloriert.[582] Interessant ist das Verhalten des Benzols; je nachdem es mit Chlor bei Anwesenheit eines Katalysators wie $SnCl_4$ oder $FeCl_3$ belichtet wird oder ohne Katalysator, entstehen verschiedene Produkte. Ohne Katalysator erhält man Hexachlorbenzol $C_6H_6Cl_6$,[583] Sauerstoff verzögert diese Reaktion stark, mit Katalysatoren belichtet entsteht dagegen Chlorbenzol.[583 584] Ähnlich wie Benzol verhalt sich o-Xylol.[585] Aus Äthylbenzol entsteht

[575] H. STOBBE, Chem Ber. 45, 3401 (1912).

[576] Lit. s. bei GUGL in FISCHERS Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle 1, 302 (Berlin 1917).

[577] RÖMER, LIEBIGS Ann. 233, 172 (1886).

[578] LIDHOLM, Engl. Patent 220/1894

[579] TITSCHENKO Chem. Ber. 29, 88 (1896), BROCHET, C. r. 121, 1156 (1895); BURGESS und CHAPMAN, Journ. Chem. Soc. 89, 1399 (1906).

[580] Nach ABEGG, Hdbch d anorgan Chem

[581] DUMAS, Journ f prakt Chem. 17, 202 (1839); Ann. de chim 73, 75 (1840).

[582] VOLMAR, Journ. Pharm. et Chim 22, 254 (1920) J HOUBEN und H R ARNOLD, Chem Ber. 40, 4306 (1907); Chem Ber. 41, 1565 (1908)

[583] SLATOR, ZS. f. phys. Chem. 45, 553 (1903)

[584] GAUTIER, C. r 104, 1714 (1887).

[585] K. RADZIEWANOWSKI und J. SCHRAMM, Anz Akad. d. Wiss Krakau 1898.

bei Belichtung mit Chlor o-Chlorathylbenzol,[585] Mesitylen[585] erfahrt ebenso wie Butylbenzol[586] und tertiares Butyltoluol[586] eine Chlorierung in den Seitenketten, dagegen werden Alkyltiophene im Kern chloriert.[587] Bei der Photochlorierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe tritt das Chlor unter Substitution fast immer in die Seitenketten ein [585] Wenn zwei oder drei Alkyle in m-Stellung zueinander stehen, ist die Einwirkung langsamer, und zwar zunehmend z. B vom Toluol zum m-Xylol und Mesitylen.

Acetophenon wird zu o-Chloracetophenon chloriert.[585]

74. Bromierungen. Bei Belichtung wirkt Brom auf Hexan ein.[588] Verschiedene ungesattigte Verbindungen werden im Licht schneller bromiert als im Dunkeln. Äthylen geht in Äthylenbromid,[589] Tetrachloräthylen in ein labiles Dibromid über [590] Aus Benzol entsteht bei Photobromierung Hexabrombenzol[591] $C_6H_6Br_6$, aus Toluol bei zerstreutem Licht o- und p-Bromtoluol, bei intensivem Licht Benzylbromid.[592]

Stilben, α-Methyl- und α-Phenylstilben werden im Licht schneller bromiert als im Dunkeln.[593 594] Dichlorstilben $C_6H_5CCl = CClC_6H_5$ nimmt im Dunkeln kein Brom auf, wohl aber im Licht.[594]

Maleinsäure-ester sowie Fumarsaure-ester geben Dibrombernsteinsaureester,[595] Zimtsaure ein Dibromid.[596] Auch Benzalmalonsaure[594] und m-Nitrobenzalmalonsaure-ester[594] addieren Brom im Licht, ebenso α-Phenylzimtsaurenitril[594] und sein o-Nitroderivat.[594]

Bei Belichtung von Citronensaure in Bromwasser erhalt man Pentabromaceton[597]

$$C_6H_8O_7 + 6\,Br_2 \longrightarrow Br_2\,.\,CH\,.\,CO\,.\,CBr_3 + 3\,CO_2 + 7\,HBr$$

Aus Athylbenzol erhalt man o-Bromathylbenzol, aus p-Bromtoluol das p-Brombenzylbromid.[598 599] Am wirksamsten ist gelbgrünes Licht.[599] Wahrend Pseudocumol im Dunkeln im Kern substituiert wird, erfolgt die Bromierung im Licht in den Seitenketten.

[586] J. SABILIL, Anz Ak. d. Wiss. Krakau 1910, 606.

[587] ST. OPOLSKI, Anz. Ak d. Wiss Krakau 1904, 724.

[588] K. ANDRICH und M LE BLANC, ZS. f. wiss. Phot. 15, 148, 183, 197 (1915). SCHORLEMMER, Ann. d. Chem 188, 250 (1877). MICHAEL, Chem Ber 34, 4037 (1901).

[589] J PLOTNIKOW, ZS f phys Chem 53, 605 (1905).

[590] H BAUER und H. MOSER, Chem Ber 40, 918 (1907).

[591] J. PLOTNIKOW, ZS f. phys. Chem 78, 293, 573 (1912).

[592] J. SCHRAMM, Chem Ber. 18, 606 (1885); J. SCHRAMM und ZAKRZEWSKI, Monatsh f Chem 8, 303 (1887); v. d. LAAN, Chem Weekbl. 3, 15 (1906); Rec d trav chim d Pays-Bas 26, 1 (1907), BRUNER und DLUSKA, Anz Ak. Wiss Krakau 1907, 693; BRUNER und VORBRODT, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1909, 221; BRUNER und CZARNEZKI, Anz Ak. Wiss. Krakau 1910, 516, BRUNER und LAHOCINSKIJ, Anz Ak. Wiss. Krakau 1910, 560; ANDRICH und LE BLANC, ZS f wiss Phot 15, 148, 183, 197 (1915); ANDRICH und LE BLANC, ZS. f Elektrochem 20, 543 (1914)

[593] BAUER, Chem Ber. 37, 3317 (1904); ZS. f. Elektrochem. 12, 788 (1906).

[594] H BAUER und H. MOSER, Chem. Ber. 40, 918 (1907)

[595] WACHHOLTZ, ZS. f. phys. Chem. 125, 29 (1927).

[596] FITTIG und BINDER, LIEBIGS Ann. 216, 176 (1863), HERZ und MYLIUS, Chem Ber 39, 3816 (1906)

[597] CIUSA und PIERGALLINI, Rend d Linc 23. I, 821

[598] SCHRAMM und ZAKRZEWSKI, Wien Ak. Ber. 96, 8 (1887)

[599] RADZISZEWSKI, EDERS Ausf. Hdb d Phot., Bd. 1, 2, S 343 (1906), GERHAARDT, EDERS Ausf Hdb d. Phot, Bd. 1, 2, S. 343 (1906), FITTIG, EDERS Ausf. Hdb. d. Phot S 343 (1906)

Dagegen werden Pentamethylbenzol, Durol und o-Butyltoluol im Licht im Kern,[600] p-Butyltoluol zum Teil (89%) in der Seitenkette, zum Teil (11%) im Kern substituiert.[600]

G. Organische Lichtreaktionen. Kernkondensationen

Bei Belichtung kondensieren sich Aceton und Methyläthylketon mit sich selbst, bei letzterem erhalt man außerdem durch einen Reduktionsprozeß sekundären Butylalkohol.[601]

Aceton, zusammen mit wasseriger Blausäure belichtet, gibt Ammoniumoxalat, Acetonylharnstoff, α-Oxyisobutyramid $(CH_3)_2C(OH)CONH_2$ und α-Aminoisobuttersaure $(CH_3)_2C(NH_2)COOH$,[602] dagegen geben Aldehydammoniak und wässerige Blausaure im Licht Alanin und daneben die beiden Amide der α-Imidodipropionsaure $CH_3 . CH(COOH)NHCH(COOH)CH_3$.[603 604]

Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird Pyrrol zu einer hochmolekularen Substanz umgewandelt. Außerdem entstehen Ammonsalze und das Succinimid.[605]

Acetophenon gibt mit ammoniakgesattigtem Alkohol nach monatelanger Sonnenbestrahlung Acetophenonpinakon und ein Alkaloid der Formel $C_{18}H_{18}N_2$.[606]

Aceton gibt mit Methylalkohol hauptsachlich Isobutylenglykol:[607 608]

$$CH_3 . CO . CH_3 \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_2 . C\ (OH)CH_2OH$$

Isobutylenglykol.

Ähnlich erhält man mit Äthylalkohol Trimethylathylenglykol:[608]

$$CH_3 . CO . CH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} (CH_3)_2 . C(OH)CH(OH)CH_3$$

Trimethylathylenglykol

mit Isopropylalkohol Pinakonhydrat,[608] mit Benzylalkohol (infolge Oxydation des Alkohols) Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin, aber kein Additionsprodukt.[607]

Ähnlich wie das Aceton verhält sich Alloxan. Dieses gibt mit Alkohol außer Acetaldehyd Alloxantin:[609]

```
     NH—CO                        NH—CO              CO—NH
    /     \                      /     \            /     \
2 CO       C(OH)2  C2H5OH      CO       C(OH)—C(OH)       CO
    \     /          >           \     /            \     /
     NH—CO                        NH—CO              CO—NH
     Alloxan                              Alloxantin
```

Aceton vereinigt sich mit Chinaldin im Sinne der Gleichung[610]

$$2\ \text{Chinaldin} + 1\ \text{Aceton} \longrightarrow C_{23}H_{22}N_2.$$

[600] J. Salibil, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1910, 606

[601] Ciamician und Silber, Chem. Ber 45, 1540 (1912).

[602] Ciamician und Silber, Chem. Zentralbl 1907, I, 238.

[603] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 38, 1671 (1905).

[604] Ciamician und Silber, Rend. d. Linc. 15, II, 589 (1906)

[605] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 45, 1842 (1912)

[606] Paterno und Maselli, Gaz. chim. ital. 42, I, 65.

[607] Ciamician und Silber, Chem. Ber 43, 945 (1910).

[608] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 44, 1280 (1911).

[609] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

[610] Ciamician und Silber, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

Auch Belichtung von Ketonen und Aldehyden mit ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen ergibt Kondensation:

z. B. Trimethyläthylen (Amylen) + Benzaldehyd,[611]
,, + Acetophenon,[611]
,, + Benzophenon.[611]

Pentan, Octan und Decan geben bei Belichtung mit Benzophenon in Benzol Harze und Benzpinakon. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe reagieren mit Benzophenon unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die sich nach dem Schema

$$3\, C_{13}H_{10}O + CnH_{2n+2} \rightarrow C_{26}H_{22}O_2 + C_{13}H_{10}O \,.\, C_nH_{2n}$$

mit dem Keton zu Additionsprodukten verbinden[611] Ebenso gab Benzophenon mit Toluol, Äthyl- und Propylbenzol, p-Xylol, p-Cymol, Terpentinol und Diphenylmethan (nicht aber mit Benzol), sowie Benzaldehyd mit Terpentinol[611] und Aceton mit Toluol Additionsreaktionen.[612]

Kondensation tritt auch bei Belichtung von Benzophenon mit Säuren und Äthern ein. Bei Verwendung von Butter- und Stearinsäure erhält man u. a. Benzpinakon.[613] Von weiteren Reaktionen seien genannt:

Phenylessigsäure + Benzophenon → Benzpinakon + β-Triphenylmilchsäure,[613]
Phenylpropionsäure + Benzophenon in Benzol → Benzpinakon + Säure $C_{18}H_{18}O_4$,[613]
Äther + Aceton → Isopropylalkohol + $C_{11}H_{22}O_3$ (oder $C_{11}H_{24}O_3$?),[614]
Äther + Benzophenon → Benzpinakon + Additionsprodukt des Ketons mit Äthylvinyläther,[613 614]
Benzylacetat + Benzophenon → Benzpinakon + Additionsprodukt (Triphenylglykolacetat).[613 614]

VII. Leuchtreaktionen

A. Chemilumineszenzen in der belebten und unbelebten Natur

Reaktionen, bei denen Lumineszenz auftritt, sind seit langem bekannt. Im Laboratorium fand zuerst BRAND eine Leuchtreaktion. Er entdeckte, daß Phosphor bei Luftzutritt aufleuchtet. Seither ist die Anzahl der beobachteten Chemilumineszenzen sehr gewachsen.

TRAUTZ[1] stellte im Jahre 1905 die bis dahin bekannten und eine Reihe von ihm aufgefundener Leuchtreaktionen zusammen. In diese Übersicht sind auch die Leuchtvorgänge aufgenommen, die bei der Kristallisation, „Kristallolumineszenz", und beim Zerbrechen von Kristallen, „Tribolumineszenz", auftreten Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die eigentlichen Chemilumineszenzvorgänge, also solche, die an den Ablauf einer chemischen Reaktion geknüpft sind. In der Natur sind Leuchtreaktionen weit verbreitet. „Biolumineszenz" tritt sowohl im Pflanzen- wie im Tierreich, und zwar vornehmlich in den niederen Klassen auf Bekannt ist das durch Bakterien verursachte sogenannte Meeresleuchten, das ebenfalls durch Bakterien hervorgerufene Leuchten faulenden Holzes, das Leuchten mancher Käferarten, des Glühwürmchens und der Feuerfliege.

[611] PATERNO und CHIEFFI, Gaz. chim. ital. 39, II, 415 (1910).
[612] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber 43, 1536 (1910)
[613] PATERNO und CHIEFFI, Gaz. chim ital. 40, II, 321.
[614] CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1554 (1911).
[1] M. TRAUTZ, ZS f phys. Chem 53, 71, 1905

Die eingehende Untersuchung dieser Erscheinungen[1] hat gezeigt, daß man es mit einem „kalten" Leuchten zu tun hat, d. h. daß nicht etwa lokale Temperatursteigerungen das Gluhen kleiner Partikeln verursachen. Das lehrt besonders die spektrale Untersuchung des Leuchtens. Nach DUBOIS (1886), LANGLAY und VERY (1890) und COBLENTZ (1912) wird beim tierischen und pflanzlichen Leuchten keine Wärmestrahlung emittiert, wie es der Fall sein mußte, wenn thermisches Leuchten vorlage.

Besonders deutlich zeigen dies auch die Photographien des Spektrums der Lichtemission von Feuerfliegen (Photinus), die IVES und COBLENTZ[2] herstellen konnten. Dabei ergab sich, daß verschiedene Photinusarten Licht verschiedener Spektralbereiche aussenden. Jedoch liegt die Emission stets im sichtbaren Licht. Der chemische Vorgang, welcher der Biolumineszenz zugrunde liegt, besteht in einem Oxydationsvorgang. Die dazu nötige Sauerstoffmenge ist sehr gering. Der oxydierbare Stoff ist ein eiweißähnlicher Korper, das Luciferin. Daneben tritt in den Leuchtorganen stets noch eine zweite Substanz, die Luciferase auf. Luciferin und Luciferase verschiedener Tiere sind nicht identisch. Luciferase ist ein Protein und verhalt sich in mancher Hinsicht wie ein Enzym. Bei der Oxydation des Luciferins an Luft tritt trotz energischer Reaktion kein Leuchten auf, dazu ist die Anwesenheit der Luciferase notwendig.

Auch in der unbelebten Natur sind es häufig Oxydationsreaktionen, die unter Lumineszenz verlaufen. So tritt bei der energischen Oxydation von Aldehyden, Fettsauren, hoheren Alkoholen wie Amyl- und Cetylalkohol, Phenolen, Aminen usw. Leuchten auf. Hell leuchten auch Organomagnesiumverbindungen, organische Schwefelverbindungen (z. B. $CSCl_2$) bei der Oxydation und ganz besonders glänzend ist die Lichtemission bei der Oxydation von Gemischen aus Formaldehyd und Pyrogallol mit Wasserstoffsuperoxyd. Neben den Oxydationsreaktionen sind es besonders Reaktionen anorganischer und organischer Stoffe mit den Halogenen, die unter Leuchten verlaufen. Als Beispiele seien hier genannt die Chlorierungen der Alkohole, Aldehyde und vieler aromatischer Verbindungen. Die hierher gehörenden Reaktionen anorganischer Substanzen mit den Halogenen sind weiter unten ausführlich besprochen

75. Der Mechanismus der Leuchtreaktionen. Ebenso wie die Untersuchung des Mechanismus von Lichtreaktionen erfahrt auch die Frage nach dem Wesen der Leuchtreaktionen wesentliche Forderung durch Anwendung der Methoden der chemischen Kinetik. M. TRAUTZ hatte an Hand großen Versuchsmaterials festgestellt, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Intensitat des Leuchtens chemischer Reaktionen miteinander verknüpft sind. Er fand, daß sich die Geschwindigkeit der Oxydation von Natrium in Sauerstoff, die mit gelblichem Leuchten verbunden ist, in demselben Maße andert, wie die Intensitat der emittierten Strahlung. Bei organischen Substanzen, die beim bloßen Erhitzen an der Luft unter Oxydation leuchten, nimmt mit abnehmendem Sauerstoffgehalt die Lumineszenz ab. Diejenigen von TRAUTZ untersuchten Stoffe, die in alkalischer Lösung an Luft leuchten, tun dies um so starker, je großer die Konzentration des Alkali und des Sauerstoffes ist. TRAUTZ erklart dies dadurch, daß die Geschwindigkeit der Oxydation entsprechend der Erhohung des Reduktionspotentials der

[1] Zusammenfassende Arbeiten: HARVEY, „The Nature of animal light" aus der Sammlung „Monographs on experimental Biology", Philadelphia und London, J. B. Lippincott Company. H. MOLISCH, Leuchtende Pflanzen, Eine physiologische Studie. Jena 1912.

[2] Bull Bur Stand Washington, 6, 321 (1910); W. W COBLENTZ, Phys. ZS 12, 917 (1911)

betreffenden Stoffe durch die Gegenwart von OH-Ionen in alkalischer Lösung größer ist, als in saurer. Dasselbe Resultat ergaben Versuche über Oxydation mit wechselnden Wasserstoffsuperoxyd- und Alkalikonzentrationen. Als das Hauptergebnis dieser Untersuchungen kann man die Feststellung der Tatsache ansehen, daß eine Steigerung der Einflüsse, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, auch die Helligkeit des Leuchtens vergrößert. So kommt TRAUTZ zu dem Schluß, daß die Lumineszenzintensität proportional der pro Zeiteinheit bei der Leuchtreaktion frei werdenden Energie ist, von der ein Teil direkt als Licht bei der Vereinigung der reagierenden Moleküle ausgestrahlt wird. Demnach ist das Leuchten immer nur eine Eigenschaft der Reaktionen, nicht der reagierenden Stoffe

Tiefere Einblicke in den Mechanismus der Leuchtreaktionen gewährte die Übertragung der neueren Vorstellungen über die Lichtemission von Atomen und Molekülen auf Chemilumineszenzvorgänge. Bei Zugrundelegung der BOHRschen Theorie wird nicht nur das Wesen dieser Reaktionen verständlich, sondern auch eine Abgrenzung der heißen Flammen von den Chemilumineszenzen, die man auch als „kalte Flammen“ bezeichnet hat, ermöglicht.

Der Unterschied der thermischen und photochemischen Reaktionen besteht darin, daß die Energie, welche ein Molekül aufnehmen muß, um reaktionsfähig zu werden, die Aktivierungsenergie, bei den Dunkelreaktionen aus dem thermischen Energieinhalt des Systems entnommen, bei den photochemischen durch Strahlung zugeführt wird (s. S. 52). Bei dieser Betrachtungsweise wird nur der Art der Zuführung von Energie Beachtung geschenkt. In jenen Fällen, bei denen Reaktionen unter Energieabgabe, also exotherm verlaufen, z. B. bei einer Reaktion, die nach der Bruttoformel

$$A + B = AB + Q \text{ cal}$$

verläuft, fragt es sich, in welcher Weise das primär gebildete AB-Molekül, das jedenfalls im Augenblick seiner Entstehung noch die ganze Bildungsenergie Q bei sich trägt, die Reaktionswärme verliert. BOLTZMANN hat dargelegt, daß bei einfachen Vereinigungsreaktionen des Typus $A + B = AB$ immer zuerst ein energiereiches Molekül $(AB)'$ entsteht:

$$A + B \longrightarrow (AB)'.$$

Durch Stoß eines dritten Moleküls X wird dann die überschüssige Energie abgeführt:

$$(AB)' + X \longrightarrow AB + X + \text{kinetische Energie.}$$

Dieser Stoß muß innerhalb einer gewissen, sehr kurzen Zeit erfolgen, weil das Molekül sonst nach BOLTZMANNS Ansicht spontan wieder zerfallen würde, eben weil sein Energieinhalt die für die Dissoziation erforderliche Wärme übersteigt. Bei sogenannten Austauschreaktionen z. B

$$AB + C \longrightarrow AC + B + Q \text{ cal}$$

besteht die Schwierigkeit der Energieabgabe nicht, weil sich die Wärmetönung Q auf die Moleküle AC und B so verteilen kann, daß das Molekül AC nach seiner Bildung eine Energie besitzt, die kleiner als die Dissoziationsenergie ist. Es ist also nur im Falle $A + B \longrightarrow AB$ ein sogenannter „Dreierstoß“ nötig, um das entstandene Molekül AB zu stabilisieren. Von HERZFELD[1] und M. BORN und J. FRANCK[2] sind diese Überlegungen weiter ausgebaut worden. Insbesondere haben BORN und FRANCK auf einen Umstand hingewiesen, der scheinbar gegen

[1] ZS. f. Phys. 8, 132 (1922).
[2] ZS. f. Phys. 31, 411 (1925); Ann. d Phys (4) 76, 225 (1925)

die BOLTZMANNsche Beweisfuhrung spricht. Es ist nämlich bekannt, daß man sehr wohl Molekulen Energiebetrage zuführen kann (z. B. durch Strahlung), welche die Dissoziationswarme erheblich uberschreiten, ohne daß das Molekul in seine Atome zerfallt (s. S. 72). Aber nach der Quantentheorie sind dies nicht beliebige, sondern ganz bestimmte Energiewerte. Die Wahrscheinlichkeit, daß das primär gebildete Molekül, von BORN und FRANCK „Quasimolekül" genannt, gerade einen Energiebetrag besitzt, der einem nach der Quantentheorie möglichen Energieinhalt entspricht, ist aber außerordentlich gering. So kommt es, daß auch bei Übertragung quantentheoretischer Vorstellungen auf die Kinetik der Molekulbildung einfache Vereinigungsreaktionen $A + B \longrightarrow AB$ nur bei „Dreierstoßen" zur Bildung des stabilen Molekuls AB fuhren (s. jedoch auch weiter unten).

Wird die Energie des primar gebildeten Molekuls durch Stoß mit anderen Molekülen in Energie der fortschreitenden Bewegung verwandelt, so wirkt die Warmetönung temperaturerhöhend. Das ist bei den meisten chemischen Reaktionen der Fall. Es kann aber die uberschussige Energie auch auf verschiedenen anderen Wegen abgegeben werden, so z. B. direkt als Strahlung.[1] Dann verlauft die Reaktion in den Stufen

$$A + B \longrightarrow (AB)'$$
$$(AB)' \longrightarrow AB + h\nu$$

(s. darüber auch BORN und FRANCK, l. c.). Die dabei auftretende Lichtemission hat ihren Ursprung nicht wie bei gluhenden festen Körpern oder hoch erhitzten Gasen in thermischer, sondern in chemischer Anregung, ahnlich wie der umgekehrte, photochemische Vorgang

$$AB + h\nu \longrightarrow (AB)'$$
$$(AB)' \longrightarrow A + B$$

nicht thermisch, sondern photochemisch ausgelost wird.

Eine andere Möglichkeit der Energieabgabe wird durch folgendes Schema symbolisch dargestellt:

$$A + B \longrightarrow (AB)'$$
$$(AB)' + X \longrightarrow AB + X'$$
$$X' \longrightarrow X + h\nu.$$

In diesem Falle uberträgt das primar gebildete, energiereiche Molekul $(AB)'$ durch Stoß seine Energie als Anregungsenergie auf das Fremdmolekül X und das angeregte Molekul X' geht unter Lichtemission in das normale Molekul X uber. Voraussetzung ist dabei, daß die beim Stoß zur Verfugung stehende Energie hinreicht, um das Molekul X anzuregen. Dabei kann das Molekul X auch durch ein Molekul oder Atom der Art A oder B ersetzt sein. Es ist eine ganze Reihe von Lumineszenzreaktionen dieser Art bekannt. Welches Molekül oder Atom im speziellen Fall der Trager der Lichtemission ist, lehrt die spektroskopische Beobachtung (Der entsprechende umgekehrte, photochemische Vorgang ist die durch Beimischung von Molekulen der Art X sensibilisierte photochemische Zersetzung des Molekuls AB.)

Nach der BOHRschen Theorie kann das Molekul X nur dann leuchten, wenn es zuvor angeregt wurde, d. h. wenn es einen Energiebetrag aufnahm, der einem Übergang aus einem Anfangszustand mit der Energie E_a in einen Endzustand

[1] Ein solcher Fall konnte jedoch bisher noch nicht experimentell einwandfrei nachgewiesen werden

mit der Energie E_e entspricht, welcher mit der Frequenz der beim Rückfall ausgesandten Strahlung durch die Beziehung

$$E_e - E_a \geqq h\nu$$

verknüpft ist. Das λ der emittierten Strahlung ist dann durch die Gleichung

$$\lambda = \frac{h\ c}{E_e - E_a} \text{ gegeben.}$$

Je größer die Zahl der pro Zeiteinheit aus dem angeregten Zustand in den Normalzustand zurückkehrenden Atome ist, um so größer ist die Anzahl emittierter Lichtquanten, d. h. die Helligkeit des Leuchtens. Auf diese Weise erklärt sich die von TRAUTZ zuerst festgestellte Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität chemischer Reaktionen.

Ob das Leuchten bei einem chemischen Prozeß thermischen Ursprungs, wie z. B. das helle, von der Flamme des BUNSEN-Brenners emittierte Leuchten, oder wirkliches Reaktionsleuchten ist, kann durch folgende Überlegung festgestellt werden. Erhitzt man ein Gas, z. B. Natriumdampf, so wird die kinetische Energie der Atome erhöht. Durch Zusammenstoße der Atome untereinander kann bei genügend hoher kinetischer Energie ein Bruchteil der Natriumatome in einen angeregten Zustand gelangen. Je höher die Temperatur, um so größer ist dieser Bruchteil und damit auch die Anzahl der in den Anfangszustand zurückkehrenden Atome. Nun gibt es zwar auch bei Zimmertemperatur in Gasen immer Moleküle, deren kinetische Energie die mittlere kinetische Energie erheblich übersteigt, aber ihre Anzahl ist außerordentlich gering Wollte man erreichen, daß die mittlere kinetische Energie der Natriumatome so groß ist, daß sie zur Anregung eines Quantensprunges genügt, welcher der Ausstrahlung des gelben Natriumlichtes (Wellenlänge etwa $5{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm) entspricht, so müßte man die mittlere kinetische Energie E der Moleküle auf den Betrag

$$E = h\nu = \frac{h\ c}{\lambda} = \frac{6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5{,}9 \cdot 10^{-5}} = 3{,}33\ \ 10^{-12}\,\text{Erg}$$

bringen. Nun lehrt aber die kinetische Gastheorie, daß die kinetische Energie E eines Gasmoleküls bei der absoluten Temperatur T

$$E = \frac{3}{2}\,k\,T$$

ist (k = BOLTZMANNsche Konstante $= R/N$, in absolutem Maß $1{,}37 \cdot 10^{-16}$ Erg.). Es müßte daher die Temperatur T des Natriumdampfes, damit die mittlere kinetische Energie gleich $3{,}33 \cdot 10^{-12}$ Erg ist,

$$T = \frac{E}{{}^3/_2 \cdot k} = \frac{3{,}33\ \ 10^{-12}}{1{,}5 \cdot 1{,}37 \cdot 10^{-16}},$$

also ungefähr 16000° sein In Wirklichkeit erhält man aber schon bei viel tieferen Temperaturen Anregung, weil auch bei tieferen Temperaturen schon der Bruchteil der Moleküle, deren kinetische Energie den Betrag von $3{,}3 \cdot 10^{-12}$ Erg übersteigt, recht merklich ist. Dieser Bruchteil a aller vorhandenen Moleküle kann nach dem MAXWELLschen Verteilungssatz errechnet werden. Es ist nämlich[1]

$$a = e^{-\frac{3{,}33 \cdot 10^{-12}}{k\,T}} = e^{-\frac{3{,}33 \cdot 10^{-12}}{1{,}37\ \ 10^{-16} \cdot T}} \quad (e = \text{Basis der naturl. Logarithmen}).$$

[1] Diese Berechnung ist nicht ganz streng, da es auf die Relativenergie beim Stoß ankommt, zahlenmäßig ist der Unterschied aber gering.

Für die absoluten Temperaturen $T = 600, 800, 1000, 2000$ und 5000^0 ist in der folgenden Übersicht der Bruchteil aller Moleküle angegeben, deren kinetische Energie gleich $3{,}33 \cdot 10^{-12}$ Erg oder größer ist

600^0 abs.	$2{,}5 \cdot 10^{-18}$
800^0 „	$6{,}5 \cdot 10^{-14}$
1000^0 „	$2{,}8 \cdot 10^{-11}$
2000^0 „	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$
5000^0 „	$7{,}7 \cdot 10^{-3}$

Bei 600^0 abs. würden in einem Mol Natriumdampf (enthaltend $6{,}06 \times 10^{23}$ Moleküle) etwa $6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-18} = 1\,500\,000$ Moleküle eine genügende kinetische Energie besitzen, um andere Natriumatome anzuregen. Während der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen würden ebenso viel angeregte Natriumatome ihre Energie durch Strahlung abgeben können. Jedoch ist diese Anzahl in Wirklichkeit noch kleiner, denn ein Bruchteil der angeregten Atome stößt während der Verweilzeit mit anderen Atomen zusammen und dabei kann die Anregungsenergie wieder zu kinetischer Energie werden, so daß beide Atome mit nunmehr größerer kinetischer Energie, aber unerregt auseinanderfahren. Die Zahl der ausstrahlenden Atome ist also bei 600^0 abs. noch sehr gering und tatsächlich sieht man bei so hoch erhitztem Natriumdampf noch kein Leuchten. Dagegen erhält man bei dieser und wesentlich tieferen Temperaturen eine Emission, wenn man Natrium z. B. mit Chlor reagieren läßt (s. S. 150). Der Unterschied zwischen thermischem Leuchten und Chemilumineszenz besteht also darin, daß bei den Reaktionen, die wir als Leuchtreaktionen bezeichnen, die Temperatur der Reaktionszone so tief liegt, daß das Leuchten nicht durch thermische Anregung erklärt werden kann.

Nahezu alle chemischen Reaktionen, auch die einfachsten, verlaufen in mehreren Stufen oder Teilvorgängen. Damit Leuchterscheinungen auftreten, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Bei irgend einer der Teilreaktionen muß ein Energiebetrag frei werden, der hinreicht, um entweder das dabei gebildete Produkt selbst oder Moleküle einer anderen Art anzuregen.

2. Um eine merkliche Leuchtintensität zu erzeugen, muß die Zahl der pro Zeiteinheit erfolgenden Energie liefernden Teilprozesse hoch sein.

Diese Überlegungen haben sich bei der Deutung bekannter und Auffindung neuer Leuchtreaktionen bewährt. Im Idealfall sollte man erwarten, daß jeder der die Anregungsenergie liefernden Teilprozesse Emission eines Lichtquants $h\nu$ zur Folge hat. Dieses „Äquivalentgesetz der Chemilumineszenz" ist aber anscheinend noch viel seltener erfüllt als das photochemische Äquivalentgesetz. Seine Gültigkeit würde zur Voraussetzung haben, daß bei Reaktionen des Typus

$$A + B \longrightarrow (AB)'$$
$$(AB)' + X \longrightarrow AB + X'$$
$$X' \longrightarrow X + h\nu$$

jedes Molekül $(AB)'$ ein Molekül X anregt, und jedes Molekül X' seine Anregungsenergie als Strahlung abgibt. Das ist sicher recht unwahrscheinlich und tatsächlich haben die bis jetzt vorliegenden, allerdings noch wenig zahlreichen Prüfungen diese Forderung des Äquivalentgesetzes nicht bestätigt. Mit anderen Worten, das Güteverhältnis γ, das man durch das Verhältnis

$$\gamma = \frac{\text{Anzahl emittierter } h\nu}{\text{Anzahl primär umgesetzter Moleküle}}$$

definieren kann, erreicht nur im Idealfall den Wert 1.

76. Methoden zur Erzeugung und Untersuchung des Reaktions-Leuchtens. M. TRAUTZ[1] untersuchte die in flussiger Phase verlaufenden Lumineszenzreaktionen in kleinen Becherglasern von hoher Form. Die Flussigkeiten wurden rasch zusammengegossen und dann einmal umgeschwenkt, bei der Untersuchung der Einwirkung von Gasen auf Flussigkeiten wurden die Gase rasch durchgeleitet. Flussige Korper ließ er mit festen, in Form feinen Pulvers oder in erbsengroßen Stucken, reagieren. Dabei wurde die Flussigkeit aufgetropft, oder die Stückchen bzw. das Pulver in sie eingetragen. TRAUTZ machte die Beobachtung, daß jeder Unterschied in der Aufeinanderfolge von Zusätzen beträchtliche Änderungen der Intensitat des Lumineszenzleuchtens ergab. Das Leuchten tritt meist in der ersten Sekunde des Zusetzens auf und verschwindet in wenigen Sekunden wieder. Je rascher ein Stoff zugemischt wird, um so mehr Licht wird insgesamt abgegeben. Um dem Auge im Dunkeln einen festen Blickpunkt zu geben, empfiehlt TRAUTZ anfangs nur wenig, aber diese geringen Zusatze rasch hinzuzufugen. Findet dann ein Leuchten statt, so wird das Auge von selbst auf den richtigen Punkt eingestellt und bei sofortigem Zusatz kann dann die Leuchtwirkung mit voller Sicherheit festgestellt werden. Merkwürdig ist der oft beobachtete Einfluß der Zusatzfolge

Bei allen Versuchen, die mit alkoholischem Kali und Bromwasser angestellt wurden, bringt ein Zusatz von Kali zur bromhaltigen, wasserigen Losung kein Leuchten hervor.

Bei den Versuchen uber die Oxydation von Natrium in Luft-Sauerstoffgemischen stand eine Sauerstoff enthaltende Gasbürette mit einem Absorptionsgefaß in Verbindung, das eine kleine Menge (zirka 10 bis 20 g) Natrium enthielt und auf 100⁰ erhitzt war. Durch Bewegen des Natriums konnte die Oberflache mit dem Sauerstoff in Beruhrung gebracht werden.

Zur Beobachtung der Lumineszenz bei Einwirkung von Gasen aufeinander, z. B. bei der Reaktion Chlor (oder Brom) + Acetylen, wurden die Gase durch zwei Glasrohre (Abb. 59) in einem Glaszylinder zusammengeleitet. Besondere Rohransätze erlaubten Verdunnungen der beiden Gase mit Kohlensaure Bei Verwendung von Gemengen im Volumverhaltnis Acetylen · Chlor = 1 : 2 tritt im allgemeinen sofort Entzundung ein unter starker Rußabscheidung und Entstehung einer sehr glanzenden gelb leuchtenden Flamme. Durch Verringerung der Chlor- und Acetylenkonzentrationen konnte an der Mundung der beiden Rohre eine fahl grunliche, nicht rußende und sehr schwach leuchtende Flamme erzeugt werden. Ihre Temperatur ist nicht sehr hoch (dunne Glasflachen kommen darin nicht zum Gluhen). Wurden beide Gase zugleich verdunnt, so fullt sich der Zylinder mit grunlich gelb leuchtendem Nebel, der mit weiterer Verdunnung schließlich bis zur Unsichtbarkeit verblaßt. Bei Verdunnung beider Gase mit Kohlensaure und raschem Durchleiten flackert an dem oberen Ende eine grünlich gelbe Lumineszenzflamme, deren Temperatur etwa 90⁰ C betragt Bei Benutzung von Bromdampf war das Konzentrationsintervall zwischen dem ersten bemerkbaren Leuchten und der Entflammung des Gemisches viel größer Acetylen, in den Dampf siedenden Broms eingefuhrt, erzeugt eine fahle Lumineszenzflamme von großer Ausdehnung und ziemlicher Helligkeit Ihre Temperatur liegt zwischen 70⁰ und 80⁰ C. Man kann die Reaktion langere Zeit verlaufen lassen, ohne daß Entflammung eintritt. Beim Verdunnen der Gase erhalt man bis zu 50⁰ C hinab sichtbares Leuchten.

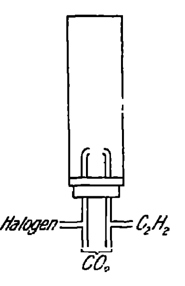
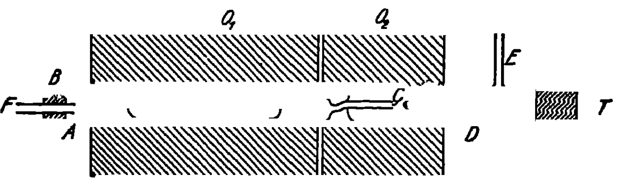


Abb. 59 Lumineszenzrohr von M TRAUTZ

[1] ZS. f. phys. Chem 53, 71 (1905).

F. Haber und W. Zisch[1] haben die im Prinzip schon von M. Trautz verwandte Methode zur Herstellung von Lumineszenzleuchten bei Reaktionen zwischen Gasen weiter ausgebildet. Abb. 60 zeigt die von Haber und Zisch bei der Untersuchung der Reaktionen Natriumdampf + Halogen benutzte Anordnung. Das Natrium befindet sich in einem Metallschiffchen von 30 bis 35 cm Länge, das in einem Glasrohr A von 1,2 cm Weite steckt. Das Glasrohr wird durch einen elektrischen Ofen O_1 möglichst gleichmäßig geheizt. Bei F wurde reiner Sauerstoff eingeleitet, der sich mit Natriumdampf belud und dann mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 190 bis 200 ccm durch ein eingeschmolzenes 3,5 bis 4 mm weites Röhrchen in das Rohr C eintrat. C wurde durch einen zweiten Ofen O_2 unabhängig von O_1 geheizt. Die Zuführung des Halogens erfolgte durch das Rohr B, das, um das Halogen auf dieselbe Temperatur wie das Stickstoffnatriumgemisch zu bringen, neben A durch den Ofen O_1 lief. Die Flammenbildung trat an der Mündung des Rohres A in C ein. Der Rauch des dabei entstehenden Kochsalzes verläßt das Rohr C bei E und wird mit dem überschüssigen Halogen in einen Absorptionsturm geleitet Zur ungefähren Kontrolle der Flammentemperatur wurde in C ein Thermoelement T eingeführt. Die Lichterscheinung kann durch eine seitliche, in der Abbildung nicht angegebene, mit Glimmer verschlossene Ofenöffnung beobachtet werden.



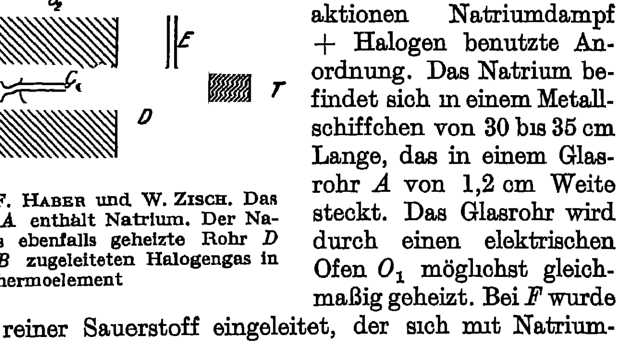


Abb 60 Lumineszenzrohr von F. Haber und W. Zisch. Das Schiffchen im geheizten Rohr A enthält Natrium. Der Natriumdampf tritt bei C in das ebenfalls geheizte Rohr D und tritt hier mit dem durch B zugeleiteten Halogengas in Reaktion. T Thermoelement

Ersetzt man das Natrium durch Quecksilber, so tritt an Stelle des bei Verwendung von Natrium gelben Leuchtens ein grünes Leuchten. Um auch eine möglicherweise vorhandene ultraviolette Emission beobachten zu können, wurde ein anderer Apparat benutzt. In einem weiten Reagenzglas B (Abb. 61) aus Quarz wird Quecksilber durch einen kleinen Bunsenbrenner erhitzt. Das Thermoelement T_1 zeigt die Temperatur an. In dem Quecksilber liegt eine Quarzspirale, durch die von N her Stickstoff geblasen wird. Der Stickstoffstrom trägt den Quecksilberdampf in den oberen Teil des Quarzrohres, der durch den elektrischen Ofen A auf gleicher Temperatur mit dem Quecksilber gehalten wird. Von oben ragt eine Glashaube K in das Quarzgefäß herein, deren seitlicher Ansatz durch ein Glaswollefilter zu einer Wasserstrahlpumpe führt. Diese saugt

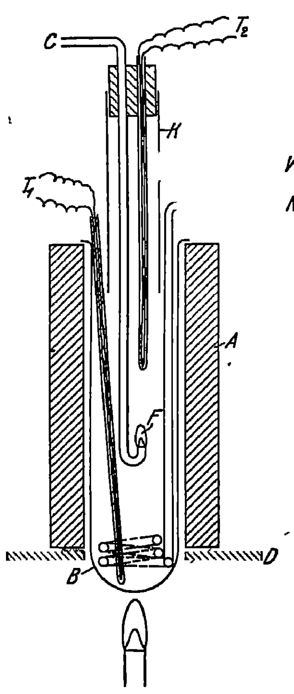


Abb. 61. Leuchtrohr von F. Haber und W. Zisch. B Reagenzglas aus Quarz mit Quecksilber. N Stickstoffzuleitung K Glashaube mit Ansatz V zur Wasserstrahlpumpe C Chlorzuleitung. Die Flamme brennt bei F T_1, T_2 Thermoelemente. A elektrischer Ofen

[1] ZS. f. Phys. 9, 302 (1922).

ständig einen Luftstrom durch den Zwischenraum zwischen K und B ein und läßt weder Quecksilberdampf noch Sublimat in das Zimmer gelangen. Durch die obere Öffnung der Haube K ist das unten umgebogene Rohr C als Zuleitung für das Chlor und das Thermoelement T_2 eingeführt und mit einem Stopfen befestigt. T_2 mißt die Temperatur im Gasraum und gibt beim Einfuhren in die Flamme einen ungefahren Anhalt für die dort herrschende Temperatur. In der Hohe der Flamme ist eine Öffnung im Asbestmantel des elektrischen Ofens, welche die Beobachtung mit dem Spektralapparat zuläßt und durch Gegenblasen heißer Luft von außen von Kondensat freigehalten wird.

Ähnliche Anordnungen wie HABER und ZISCH verwandten H. FRANZ und H. KALLMANN.[1] M. POLANYI und ST. v. BOGDANDY[2] steigerten die Lichtausbeute dadurch, daß sie die Gase unter sehr geringem Druck aufeinander einwirken ließen (Abb. 62). Das senkrecht stehende Rohr R aus Jenaer Glas (Durchmesser 3 cm, Länge 60 cm) kann durch eine Bewicklung mit Chromeisendraht (Durchmesser 0,6 mm, Windungsabstand etwa 5 mm) geheizt werden. Das unten geschlossene Ende ist mit Natrium beschickt und befindet sich in einem elektrischen Ofen O_1. Ein 2 mm weites, nach außen geoffnetes, innen geschlossenes Rohr erlaubt die Einfuhrung eines Thermoelements durch eine Öffnung des Ofens O_1 und damit eine Temperaturmessung im Rohrinnern Der am oberen Ende befindliche Rohransatz A wird nach dem Einfullen des Natriums mit einer Vakuumpumpe verbunden. Durch das Rohr r kann entweder gasformiges Halogen oder $HgCl_2$-Dampf eingeleitet werden. Bei den Versuchen mit $HgCl_2$ befindet sich das feste Salz im ringförmigen Behalter B. B ist von dem Ofen O_2 umgeben, der das $HgCl_2$ auf die erforderliche Temperatur (110 bis 150° C) erhitzt Das nach Vorreinigung eingefullte Natrium wird im Vakuum in das untere Rohrende destilliert. Durch Heizen des Ofens O_1 und des Rohres R entsteht dann ein Natriumdampfstrom, weil das verdampfende Natrium sich erst jenseits von II niederschlagen kann. Dem Natriumdampf wird der $HgCl_2$-Dampfstrom entgegengeleitet, der durch Anheizen von O_2 erzeugt wird. Durch passendes Erhitzen kann die Leuchterscheinung gerade an der Mündung des Rohres r festgehalten werden.

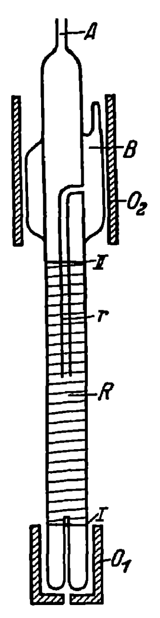


Abb. 62. Leuchtrohr von M. POLANYI und ST. v. BOGDANDY. r Zuleitungsrohr, B Sublimatbehälter, O_1 und O_2 elektrische Öfen, A Ansatz zur Pumpleitung. I bis II Heizwicklung

Die Moglichkeit, die spektrale Zusammensetzung der Reaktionsflammen zu untersuchen, scheitert haufig daran, daß die Erscheinungen zu lichtschwach sind. Daher ist die Zahl der zur Untersuchung geeigneten Reaktionen stark eingeschrankt. M. TRAUTZ[3] gelangen Untersuchungen mit engem Spalt nur bei der zwischen Formaldehyd, Pyrogallol und Wasserstoffsuperoxyd eintretenden Reaktion. Er fand ein kontinuierliches Spektrum, das vom Rot bis zum Blaugrun gut sichtbar war und im Orange sein Helligkeitsmaximum besaß. Mit weitem Spalt konnten die folgenden Reaktionen untersucht werden: $Cl_2 + NH_3$, $Br_2 + NH_3$, $Cl_2 + C_2H_2$, $Br_2 + C_2H_2$ und die Oxydation von Wachs, Palmitinsaure, Cetylalkohol und Amarin. Alle diese Reaktionen zeigten kontinuierliche Spektren mit einem Maximum im Gelb.

[1] ZS. f. Phys. 34, 924 (1925).
[2] Naturw. 14, 164 (1926); s. a. ZS. f. Phys. 41, 583 (1927).
[3] l. c.

Bei lichtschwachen Erscheinungen wird die Beobachtung mit dem Auge leicht durch die als PURKINJE-Phänomen bekannte Erscheinung gefälscht. Diese wird dadurch hervorgerufen, daß zwischen dem Stäbchen- (Dämmerungs-) und Zäpfchen-(Tages-)Sehen ein Unterschied in der Farbempfindlichkeit besteht. Abb. 63[1] gibt einen Überblick über den ungefähren Verlauf der Empfindlichkeiten beim normalen Auge.[2] Das Maximum der relativen Empfindlichkeit (100%) ist für das Dämmerungs- und das Tagessehen verschieden. Der Unterschied ist besonders groß im Rot. In diesem Spektralgebiet ist die Empfindlichkeit der Stäbchen bedeutend geringer als die der Zapfen. Daher verschwinden bei geringer Intensität rote Farbtöne früher als grüne und blaue. Farbige Leuchterscheinungen verändern daher bei Verminderung der Helligkeit ihre scheinbaren Farbtöne nach grün und unterhalb einer gewissen Lichtintensität erhält man überhaupt keinen Farbeindruck mehr, man sieht nur noch einen bläulichweißen Ton.

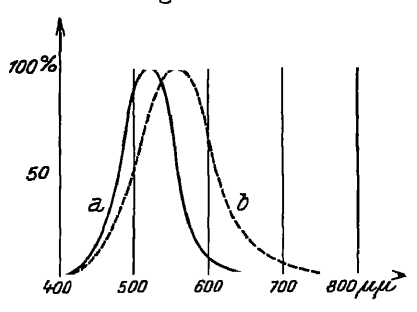


Abb. 63 Empfindlichkeitskurven des Auges a Dämmerungssehen, b Tagessehen

Genügt die Intensität des Leuchtens zum Photographieren des Spektrums, wie z. B. bei den Reaktionen zwischen Alkalidampf und Halogenen, so werden die üblichen Methoden der Spektralphotographie angewandt Durch Summierung der Lichtwirkung auf der photographischen Platte über längere Zeiten kann auch die spektrale Zusammensetzung lichtschwacherer „Reaktionsflammen" untersucht werden.

Die Prüfung des Äquivalentgesetzes, also der Vergleich der bei der Chemilumineszenz ausgestrahlten Energie mit dem chemischen Umsatz erfordert die Messung der pro Zeiteinheit ausgestrahlten Energie in absolutem Maß, die für jede emittierte Wellenlänge gesondert ausgeführt werden muß. Direkte Bestimmungen mit Bolometer oder Thermosäule sind nicht möglich. Daher ist man auf die Messung der Lichtstärke angewiesen, die mit der Lichtstärke einer solchen Strahlungsquelle verglichen werden muß, deren emittierte Energie man kennt. Die für die Vergleichung und Umrechnung in Frage kommenden Größen sind im folgenden zusammengestellt.[3]

Dem von einem Körper ausgehenden Licht spricht man eine gewisse Quantität zu, die man die Lichtmenge Q nennt. Sie kann dadurch definiert werden, daß man sie in Beziehung setzt zur ausgestrahlten Energie E:

$$Q = E \, . \, m.$$

m ist ein Proportionalitätsfaktor, der im wesentlichen das sogenannte mechanische Lichtäquivalent enthält (s. weiter unten), außerdem aber von der Farbe des Lichtes abhängt, weil die Empfindlichkeit des Auges sich mit der Wellenlänge ändert; die Lichtmenge Q wird nämlich zu der (weiter unten definierten) Lichtintensität, die durch physiologische Wirkung im Auge gemessen wird, in Beziehung gesetzt werden. Die Lichtmenge Q wird also definiert durch

[1] Nach F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927, S 266.

[2] Es kommen deutliche individuelle Unterschiede vor.

[3] Vgl. hiezu besonders den Abschnitt „Allgemeine Photometrie" von W. DZIOBEK im Handbuch der Physikalischen Optik, herausgegeben von E. GEHRCKE, Leipzig 1926, Bd. I, 1. Hälfte

„die von einem Korper abgegebene oder aufgenommene, nach der Lichtwirkung auf das Auge bewertete Strahlungsenergie".[1]

Befindet sich die Lichtquelle im Innern einer Kugel und sendet sie in einer gewissen Zeit t die Lichtmenge Q aus, so geht in der Zeiteinheit durch die Oberflache der Kugel der Lichtstrom

$$\Phi = \frac{Q}{t} = \frac{E}{t} \, . \, m.$$

Sendet die Lichtquelle der Flache F den Lichtstrom Φ zu, so nennt man den durch die Flacheneinheit gehenden Lichtstrom

$$E = \frac{\Phi}{F}$$

die Beleuchtungsstarke

Betrachtet man ein Stuck F einer leuchtenden Flache (z. B. einer ausgedehnten Lichtquelle) von einem Punkt aus, von dem die Flache F unter dem raumlichen Winkel ω erscheint, so ist der Lichtstrom, der durch den Kegel mit dem Öffnungswinkel ω und der Grundflache F — die „Lichtröhre" — geht, den Größen F und ω proportional. Schließt die Normale des Flachenstuckes F mit der Richtung der Rohre den Winkel α ein, so wachst außerdem der Lichtstrom mit $\cos \alpha$. Daher ist der durch die Lichtrohre gehende Lichtstrom

$$\Phi = e \, . \, F \, . \, \omega \, . \cos \alpha.$$

Den Proportionalitatsfaktor e

$$e = \frac{\Phi}{F \, . \, \omega \, . \cos \alpha}$$

nennt man die Flachenhelle oder Leuchtdichte.

Den durch den Kegel mit dem raumlichen Winkel $\omega = 1$ fließenden Lichtstrom, also das Verhältnis $\frac{\Phi}{\omega}$ nennt man die Lichtstarke J. Sie ist also mit der Flachenhelle e durch die Gleichung

$$J = \frac{\Phi}{\omega} = e \, . \, F \, . \cos \alpha$$

verknüpft.

Ist die Lichtquelle punktformig und hat sie die Lichtstarke J, so ist die Beleuchtungsstarke E eines Flächenstuckes F im Abstand r von ihr abhangig von der Lage dieses Flachenstuckes zu der Verbindungslinie mit der Lichtquelle Schließt diese den Winkel i mit der Normalen der Flache F ein, so ist die Beleuchtungsstarke $E = \frac{\Phi}{F}$ wegen der Beziehung $\omega \, . \, r^2 = F \, . \cos i$

$$E = \frac{\Phi}{\omega} \; \frac{\cos i}{r^2} = J \, . \frac{\cos i}{r^2}.$$

In Tabelle 16 sind die Beziehungen zwischen den photometrischen Größen noch einmal zusammengestellt und außerdem Namen und Zeichen der Einheiten angegeben

Alle photometrischen Einheiten leiten sich von der schon auf S. 38 beschriebenen HEFNER-Lampe ab Das C G. S -System ist bisher noch nicht durchgefuhrt.

[1] „Regeln und Normen fur Licht, Lampe und Beleuchtung", aufgestellt von der Kommission der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft zur Messung und Bewertung von Lichtquellen, Licht und Lampe 1924, S 395.

Tabelle 16. Photometrische Größen

t = Zeit in Stunden, ω = räumlicher Winkel, F = Fläche in qm, f = Fläche in qcm, r = Länge in m, i = Einfallswinkel, a = Ausstrahlungswinkel

Größe		Einheit	
Name	Zeichen	Name	Zeichen
Lichtmenge	$Q = E\ m$	Lumenstunde	Lmh
Lichtstrom	$\Phi = \frac{Q}{t}$	Lumen	Lm
Lichtstärke	$J = \frac{\Phi}{\omega}$	Hefner-Kerze .. .	HK
Beleuchtungsstarke ...	$E = \frac{\Phi}{F} = \frac{J}{r^2} \cos i$	Lux[1]	Lx
Flachenhelle (Leuchtdichte).....	$e = \frac{J}{f \cdot \cos a}$	Hefner-Kerze für ein Quadratzentimeter .	HK/cm²

Die Einheit des Lichtstromes, das **Lumen**, ist derjenige Lichtstrom, der von einer Lichtquelle, die in allen Richtungen die Lichtstarke 1 HK besitzt, in den räumlichen Winkel Eins ausgestrahlt wird Der gesamte Lichtstrom ist dann 4π Lumen. Leuchtet die Lichtquelle mit dem Gesamtlichstrom Φ nicht gleichmaßig nach allen Seiten, so nennt man $J_0 = \frac{\Phi}{4\pi}$ die mittlere räumliche Lichtstärke.

Die Einheit der Beleuchtungsstarke, das **Lux**, ist diejenige Beleuchtungsstärke, mit der eine Kugelfläche von 1 m Radius von einer im Mittelpunkt der Kugel befindlichen, sehr kleinen Lichtquelle beleuchtet wird, wenn die Lichtquelle in allen Richtungen die Lichtstarke 1 HK besitzt.

Die Einheit der Flächenhelle hat keinen besonderen Namen. In Amerika und England gilt als Einheit das **Lambert**, das ist die Flachenhelle einer vollkommen zerstreuenden Oberflache, die pro Quadratzentimeter den Lichtstrom 1 Lm emittiert. In den Vereinigten Staaten, England und Frankreich ist die Internationale Kerze (International-Candle-Power, Abkurzung: I. C. P.) im Gebrauch. Es ist 1 I. C. P. = $^{10}/_9$ HK. Entsprechend sind dort die Einheiten Lumen, Lux und Lambert definiert. Zur Unterscheidung schreibt man notigenfalls Hefner-Lumen, Hefner-Lux bzw. I. C. P.-Lumen, I. C. P.-Lux.

Zur Losung der Aufgabe, die bei einer Leuchtreaktion emittierte Strahlungsenergie zu bestimmen, schlagt man folgenden Weg ein:

1. Man mißt die Lichtstarken $J_{\lambda 1}$, $J_{\lambda 2}$, $J_{\lambda 3}$...., mit welchen die Wellenlangen λ_1, λ_2, λ_3.... emittiert werden. Da es sich um Helligkeitsvergleiche verschiedener Farben — heterochrome Photometrie — handelt, müssen besondere Methoden angewandt werden (s. S. 155).

2. Aus den Lichtstarken $J_{\lambda 1}$, $J_{\lambda 2}$.... ergibt sich der zugehorige Gesamtlichtstrom $\Phi_{\lambda 1}$, bzw. $\Phi_{\lambda 2}$, $\Phi_{\lambda 3}$.... durch die Beziehung

$$\Phi_\lambda = 4\pi J_\lambda \text{ Lumen},$$

wenn man die Lichtquelle als punktformig ansehen kann und J_λ in HK ausgedrückt wird.

[1] Früher Meterkerze genannt.

Zur Umrechnung des einer einzelnen Wellenlänge zukommenden Lichtstromes Φ_λ in Watt dient die Gleichung (s. S. 156)

$$\Phi_\lambda = \frac{E_\lambda}{t} \cdot m_\lambda,$$

wobei E_λ die in der Zeit t emittierte und in Wattsekunden gemessene Energie der Wellenlänge λ und m_λ den Umrechnungsfaktor bezeichnet. Die Größe m_λ enthält die Empfindlichkeit des Auges ε_λ und das sogenannte mechanische Lichtäquivalent M, d. h. den Umrechnungsfaktor, der den in Lumen ausgedrückten Lichtstrom derjenigen Wellenlänge, für die das Auge am empfindlichsten ist, in Watt verwandelt (s. S. 156 ff):

$$m_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda}{M}.$$

ε_λ gibt den Bruchteil der Empfindlichkeit des Auges für irgend eine Wellenlänge an, wenn man die Empfindlichkeit für Licht der Wellenlänge 560 $\mu\mu$ gleich 1 setzt.

77. Heterochrome Photometrie. Es gibt mehrere Methoden, Lichtstärken verschiedener gefärbter Strahlungsquellen zu vergleichen,[1] von denen nur zwei kurz angedeutet werden sollen; die Stufenmethode und die Flimmermethode.

Die Stufenmethode beruht auf dem Prinzip, die Lichtstärken J_1 und J_2 zweier in der Farbe sehr verschiedener Lichtquellen dadurch zu vergleichen, daß man eine Reihe von Zwischenlichtquellen herstellt, deren Farben zwischen den Farben der zu vergleichenden Lichtquellen liegen. Mit Hilfe einer der gebräuchlichen Methoden der monochromatischen Photometrie (s. S. 29 ff.) vergleicht man dann die Lichtstärke J_1 der einen Lichtquelle mit derjenigen der ersten Zwischenlichtquelle J_{z1}, deren Farben so nahe ähnlich sind, daß die Photometereinstellung keine Schwierigkeit macht. Ebenso bestimmt man fortlaufend die Lichtstärkenverhältnisse je zwei weiterer, in der Farbe naher Zwischenlichtquellen $\frac{J_{z1}}{J_{z2}}, \frac{J_{z2}}{J_{z3}}, \ldots$ Durch Multiplikation $\frac{J_1}{J_{z1}} \cdot \frac{J_{z1}}{J_{z2}} \cdot \frac{J_{z2}}{J_{z3}} \ldots \frac{J_{zn}}{J_2}$ erhält man schließlich das Verhältnis $\frac{J_1}{J_2}$.

Der Flimmermethode liegt folgende Beobachtung zugrunde: Belichtet man eine Fläche abwechselnd periodisch mit zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen, so vermittelt das Auge bei hinreichend großer Wechselzahl nicht mehr den Eindruck zweier Farben, sondern den einer Mischfarbe. Es bleibt jedoch im allgemeinen ein „Flimmern“ bestehen, das aber dadurch zum Verschwinden gebracht werden kann, daß man die Entfernung einer der Lichtquellen, also die Beleuchtung, ändert. Nach ROOD[2] nimmt man dann die beiden verschiedenfarbigen Beleuchtungsstärken als gleich an. Die Einstellgenauigkeit der Flimmerphotometer ist recht groß. So beträgt der mittlere Fehler des Resultats bei zehn Einstellungen mit dem BECHSTEINschen Flimmerphotometer[3] nach Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Berlin 0,4%. Die Genauigkeit ist kaum davon abhängig, ob man zwei genau gleichfarbige oder zwei verschiedenfarbige Lichtquellen vergleicht. Die Tourenzahl, auf die man das Flimmerphotometer einstellt, muß so gewählt sein, daß das bei geringen Tourenzahlen zu beobachtende „Farbflimmern“ eben verschwindet und nur das „Helligkeitsflimmern“ übrig bleibt. Bei dieser Tourenzahl, die von Farbunterschied und

[1] Über die Frage, ob prinzipiell eine Helligkeitsvergleichung verschiedener Farben möglich ist, vgl. W. DZIOBEK, l. c. S. 37 u. f.

[2] Sillimans Journ (3), 46, 173 (1893).

[3] Hergestellt von der Firma SCHMIDT & HAENSCH, Berlin.

Helligkeit des Feldes abhangt, erhalt man die größte Genauigkeit. Bei großerer Geschwindigkeit sinkt die Einstellungsgenauigkeit, ohne daß sich die Einstellung selbst ändert.

78. Die Empfindlichkeitskurve des Auges. Die Änderung der Empfindlichkeit des Auges mit der Wellenlange ist sehr oft untersucht worden. Nach der Gleichung

$$\Phi_\lambda = \frac{E_\lambda}{t} \cdot \frac{\varepsilon_\lambda}{M}$$

sind dazu genaue Messungen sowohl der Energie E_λ als auch des Lichtstromes Φ_λ in verschiedenen Spektralbereichen notig. Da die Definitionen fur die Gleichhelligkeit verschiedener Farben bei den verschiedenen heterochromatischen Photometermethoden nicht gleich sind und es nicht sicher ist, ob alle Definitionen einander gleichwertig sind, kann man die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Empfindlichkeitskurven nicht ohne weiteres vergleichen Bekanntlich sind auch die Farbempfindlichkeiten von Auge zu Auge verschieden. Aber diese Abweichungen sind, wenn man z. B. von nicht Farbentüchtigen usw. absieht, sehr gering. Tabelle 17 enthalt die von einigen Autoren angegebenen Empfindlichkeitswerte. Das Empfindlichkeitsmaximum, das bei allen Beobachtern ungefahr ubereinstimmend bei 560 $\mu\mu$ liegt, ist gleich 1 gesetzt. Die Messungen von Ives[1] sowie Coblentz und Emerson[2] sind mit dem Flimmerphotometer, die von Hyde, Forsythe und Cady[3] sowie Gibson und Tyndall[4] nach der Stufenmethode ausgefuhrt. Die I E. S.-Kurve ist eine Standardkurve der Illuminating-Engineering-Society[5] und ebenso ist die Kurve von Priest[6] nach vielen vorliegenden Beobachtungen zusammengestellt.

Den Wert der Empfindlichkeit des Auges fur eine bestimmte Wellenlange kann man auch, statt ihn aus der Tabelle zu entnehmen, nach Formeln berechnen, die von Goldhammer[7] und W. F Walsh[8] sowie Tyndall und Gibson[9] angegeben wurden

Wie schon auf S. 152 erwahnt, ist die Empfindlichkeitskurve des Auges von der Beleuchtungsstarke abhangig (Purkinje-Phanomen). Die in der Tabelle 17 angegebenen Werte beziehen sich auf das Tagessehen. Bei den Farbanderungen, die z. B. beim Photometrieren elektrischer Gluhlampen auftreten, ist der Purkinje-Effekt sicher verschwunden, wenn die Beleuchtungsstarke 10 Lux betragt Nach eingehenden Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist fur die Farbendifferenz Kohlefadenlampe-Vakuumwolframlampe bereits bei einer Beleuchtungsstarke von 1,7 Lux auf dem Gipsschirm des Photometers jeglicher Purkinje-Effekt ausgeschlossen, wenn die Öffnung der Pupillenblende des Photometers 5 mm betragt.[9]

79. Das mechanische Lichtäquivalent. Das mechanische Lichtaquivalent gibt das Verhältnis

$$\frac{\text{Leistung jener Strahlg., f. die d. Auge am empfindlichsten ist, gemess. in Watt}}{\text{Lichtstrom derselben Strahlung, gemessen in Lumen}} = M \, \frac{\text{Watt}}{\text{Lumen}}$$

---

[1] Electrical World, 1912, S 1267.
[2] Bureau of Stand. 14, 167 (1917)
[3] Astrophys. Journ 48, 65 (1918).
[4] Bureau of Stand 19, 131 (1923).
[5] Trans. Illum. Eng Soc 13, 523 (1918).
[6] Journ. Opt. Soc Am. 4, 471 (1920)
[7] Ann. d. Phys. 16, 621 (1905).
[8] Journ. Opt Soc. Am. 11, 461 (1925).
[9] Journ. Opt. Soc. Am. 9, 403 (1924).

Tabelle 17

Wellenlänge in $\mu\mu$	Empfindlichkeit des Auges nach					
	Ives	Coblentz und Emerson	Hyde, Forsythe und Cady	Gibson und Tyndall	I. E. S	Priest
400	0,004	0,010	0,00009	—	0,0004	—
10	0,006	0,017	0,00062	—	0,0012	0,0006
20	0,010	0,024	0,0041	—	0,0040	0,0041
30	0,016	0,023	0,0115	0,033	0,0116	0,0115
40	0,029	0,033	0,022	0,043	0,023	0,022
50	0,047	0,041	0,036	0,051	0,038	0,036
60	0,073	0,056	0,055	0,069	0,060	0,055
70	0,107	0,083	0,087	0,103	0,091	0,097
80	0,154	0,125	0,138	0,143	0,139	0,138
90	0,250	0,194	0,216	0,136	0,208	0,216
500	0,36	0,316	0,328	0,318	0,323	0,328
10	0,60	0,503	0,515	0,523	0,484	0,515
20	0,79	0,710	0,698	0,752	0,670	0,698
30	0,91	0,862	0,847	0,878	0,836	0,847
40	0,98	0,954	0,968	0,964	0,942	0,968
50	1,00	0,994	0,996	0,938	0,993	0,996
60	0,99	0,998	0,995	0,991	0,996	0,990
70	0,95	0,968	0,944	0,947	0,952	0,948
80	0,88	0,898	0,855	0,863	0,870	0,875
90	0,76	0,800	0,735	0,754	0,757	0,763
600	0,67	0,687	0,600	0,634	0,631	0,635
10	0,54	0,557	0,464	0,511	0,503	0,509
20	0,39	0,427	0,341	0,389	0,380	0,387
30	0,27	0,312	0,238	0,273	0,262	0,272
40	0,175	0,194	0,154	0,184	0,170	0,174
50	0,104	0,115	0,094	0,1125	0,103	0,104
60	0,068	0,0645	0,051	0,0642	0,059	0,051
70	0,035	0,0338	0,026	0,0493	0,039	0,026
80	0,015	0,0178	0,0125	0,0178	0,016	0,0125
90	0,005	0,0085	0,0062	0,0092	0,081	0,0062
700	0,0012	0,0070	0,031	0,0045	0,041	0,0031
10	0,00030	0,00203	0,0015	0,0022	0,0021	0,0015
20	0,00009	0,00097	0,00074	0,00108	0,0010	0,00074
30	—	—	—	0,00051	—	—
40	—	—	—	0,00026	—	—

an. Mißt man den Lichtstrom einer Lichtquelle von anderer Wellenlänge in Lumen, so ist zur Umrechnung der Leistung in Watt noch die Kenntnis der Empfindlichkeit ε_λ des Auges für diese Wellenlänge notwendig. Das mechanische Lichtäquivalent kann auf verschiedene Weise bestimmt werden. Fabry und Buisson[1] maßen die Energie der Hg-Linie 546,1 $\mu\mu$ bolometrisch und bestimmten die Lichtstärke photometrisch mit der Hefner-Lampe So ergab sich

$$M = 0{,}00144 \frac{\text{Watt}}{\text{I. C P. Lumen}} .$$

[1] C r 153, 254 (1911).

Ähnliche Messungen von Ives, Coblentz und Kingsbury[1] ergaben

$$M = 0{,}00163 \frac{\text{Watt}}{\text{I C. P. Lumen}}.$$

Andere Bestimmungen grunden sich auf die Messung des Lichtstromes in Lumen, der von einem schwarzen Körper der Temperatur T ausgeht.

In Watt ausgedruckt ergibt sich der Lichtstrom durch das Integral

$$\int_0^\infty \varepsilon_\lambda E_\lambda \, d\lambda,$$

wenn ε_λ die Empfindlichkeit des Auges und E_λ die in Form von Licht der Wellenlange λ emittierte Energie in Watt bezeichnet, die man nach der Planckschen Strahlungsformel (s. S. 7) berechnen kann. Man erhalt bei Kombination der Messung der Lichtstärke des schwarzen Körpers bei 1326° abs. mit der Empfindlichkeitskurve von Coblentz und Emerson (s. Tabelle 17)

$$M = 0{,}00166 \frac{\text{Watt}}{\text{I. C P. Lumen}},$$

mit der Empfindlichkeitskurve von Nutting[2]

$$M = 0{,}00146 \frac{\text{Watt}}{\text{I C. P. Lumen}}.$$

Als wahrscheinlicher Wert gilt

$$M = 0{,}00133 \frac{\text{Watt}}{\text{Hefner-Lumen}} \pm 5\%.$$

Mit diesem Zahlenwert erhalt man fur die Umrechnung eines in Lumen gemessenen Lichtstromes in Watt

$$\Phi_\lambda \cdot \frac{M}{\varepsilon_\lambda} = \Phi_\lambda \cdot \frac{0{,}00133}{\varepsilon_\lambda}$$

Strahlt die Lichtquelle die Wellenlange λ allseitig mit der Lichtstarke J_λ HK aus, so ist der von ihr ausgehende Lichtstrom

$$\Phi_\lambda = 4\pi J_\lambda.$$

Ist die Lichtstrahlung nicht gleichmaßig, so tritt an Stelle von J_λ die mittlere raumliche Lichtstarke (s. S. 154). Der von einer Lichtquelle mit der Lichtstarke J_λ HK emittierte Lichtstrom der Wellenlange λ entspricht also einer Emission von

$$4\pi \cdot 0{,}00133 \cdot \frac{J_\lambda}{\varepsilon_\lambda} = 0{,}0167_1 \frac{J_\lambda}{\varepsilon_\lambda} \text{ Watt}$$

Da ein Quantum der Wellenlange λ der Energie $\frac{hc}{\lambda}$ entspricht, also $\frac{6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-7}}{\lambda}$ Watt/sec $= 19{,}65 \cdot 10^{-10}$ Watt/sec [wenn man λ in $\mu\mu$ ausdruckt], so sendet diese Lichtquelle pro Sekunde

$$\frac{0{,}0167}{19{,}65 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{\lambda \cdot J_\lambda}{\varepsilon_\lambda} = 8{,}499 \cdot 10^6 \frac{\lambda \cdot J_\lambda}{\varepsilon_\lambda}$$

Quanten aus. Werden bei einer Leuchtreaktion, welche unter Ausstrahlung der Wellenlange λ mit der Lichtstarke J_λ Hefner-Kerzen verlauft, pro Sekunde n Molekule umgesetzt, so ist das Guteverhaltnis

$$\gamma = 8{,}499 \cdot \frac{\lambda \cdot J_\lambda}{n \cdot \varepsilon_\lambda} \cdot 10^6 \text{ Quanten/Molekül } [\lambda \text{ in } \mu\mu \text{ gemessen}].$$

[1] Phys. Rev. (2), 5, 269 (1915).

[2] Zwikker, Diss. Amsterdam 1925.